

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS



DEPARTAMENTO DE
QUIMICA ANALITICA

***ESTUDIO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
LA DETERMINACIÓN DE METALES
EN SUELOS Y VEGETACIÓN.
INFLUENCIA DEL TRÁFICO RODADO***

ALATZNE CARLOSENA ZUBIETA

Marzo, 1995

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

FACULTADE DE CIENCIAS



DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA ANALÍTICA

***ESTUDIO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
LA DETERMINACIÓN DE METALES
EN SUELOS Y VEGETACIÓN.
INFLUENCIA DEL TRÁFICO RODADO***

Memoria presentada por
Alatzne Carlosena Zubieta
para optar al grado de Doctor en Química
Marzo, 1995



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira. s/n
15071 A Coruña
España-Spain
Telf.: 10.00.00
Ext. 2050
Fax: 10.41.29

DARÍO PRADA RODRÍGUEZ, Catedrático y Director del Departamento de
Química Analítica de la Universidad de La Coruña.

AUTORIZA a Dña. *Alatzne Carlosena Zubieta* a presentar el trabajo titulado
"Estudio de métodos analíticos para la determinación de metales en suelos y
vegetación. Influencia del tráfico rodado" para optar al Grado de Doctor en
Química.

La Coruña, Marzo de 1995



Fdo. Darío Prada Rodríguez



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE
QUÍMICA ANALÍTICA

Campus da Zapateira, s/n
15071 A Coruña
España-Spain
Telf.: 10.00.00
Ext. 2050
Fax: 10.41.29

DARÍO PRADA RODRÍGUEZ, Catedrático del Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña y **CONSTANTINO BALUJA SANTOS**, Profesor Titular del Departamento de Química Analítica, Nutrición y Bromatología de la Universidad de Santiago de Compostela.

CERTIFICAN

Que la presente memoria titulada "Estudio de métodos analíticos para la determinación de metales en suelos y vegetación. Influencia del tráfico rodado", se ha realizado bajo su dirección en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña.

Y para que así conste, a los efectos oportunos firman la presente en La Coruña, Marzo de mil novecientos noventa y cinco.

Fdo. Darío Prada Rodríguez

Fdo. Constantino Baluja Santos

A mi familia y a Pablo, quienes me han demostrado que son lo más importante en mi vida. Y en especial a mi padre y a mi hermana Amaia, cuyo recuerdo siempre me acompaña.

Deseo expresar mi más sincero AGRADECIMIENTO:

Al Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña por permitirme realizar este trabajo.

A los directores de esta tesis, Dr. D. Dario Prada Rodríguez y Dr. D. Constantino Baluja Santos, por su orientación y apoyo.

A Dario, por la confianza que ha demostrado tener en mí, por su paciencia con mis *retrasos* y sobre todo por su amistad.

A Sol y Puri por su incondicional ayuda y colaboración en todo momento, sus ánimos y acertadas observaciones en la corrección de esta memoria, haciendo un *hueco* en su siempre escaso tiempo. Gracias Puri por haberle dado tantas vueltas al *"tocho"*.

A Andrade, por tantos fines de semana juntos, *"estadísticamente hablando"*, sin cuya ayuda habría sido imposible la realización de la parte estadística de este trabajo.

Por supuesto, agradecerle a Maribel toda su colaboración en el trabajo de laboratorio ya que sin ella no hubiese podido luchar contra tantas muestras, por su apoyo y aliento, por soportar mis arrebatos, mal humor.... en los momentos críticos.

A Marga por sus acertados consejos, y a todos los compañeros del Departamento que de una manera u otra me han ayudado, alentado, y han hecho más gratas las largas horas en el laboratorio, y a los cuales no sólo considero compañeros sino *amigos*.

A toda mi familia por su constante apoyo, comprensión y cariño.

Muy especialmente a Pablo, quien ha demostrado a lo largo de estos años un gran respeto por mi trabajo, ayudándome en todo lo posible y sin cuya colaboración hubiese sido incapaz de realizar todos los muestreos de esta memoria. Gracias por su paciencia, ya que soy consciente de que ha tenido que ser *infinita*, por haber sido un magnífico *amo de casa*, y por su cariño.

Al Departamento de Tráfico del Ayuntamiento de La Coruña y a Autopistas del Atlántico S.A. por los datos facilitados.

Índice

Capítulo I.- INTRODUCCIÓN	1
1.- TRÁFICO RODADO: FUENTE DE CONTAMINACIÓN METÁLICA DE SUELOS Y VEGETACIÓN	3
2.- COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA	10
3.- RIESGOS DE LA CONTAMINACIÓN METÁLICA	15
4.- LEGISLACIÓN	19
5.- BIBLIOGRAFÍA	21
 Capítulo II.- OBJETIVOS	 25
 Capítulo III.- EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS	 29
1.- INTRODUCCIÓN	31
2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO	37
3.- DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS GENERALES	45
4.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS	52
5.- BIBLIOGRAFÍA	117
 Capítulo IV.- DETERMINACIÓN DE LOS METALES OBJETO DE ESTUDIO	 125
1.- INTRODUCCIÓN	127
2.- ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA. DETERMINACIÓN DE Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn	129
3.- ESPECTROSCOPÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA. DETERMINACIÓN DE Cd, Co, Cr y Ni	159
4.- BIBLIOGRAFÍA	275

Capítulo V.- APLICACIONES.

CARACTERIZACIÓN DE LAS ZONAS BAJO ESTUDIO . 279

1.- TOMA DE MUESTRA. VEGETACIÓN Y SUELOS	281
2.- APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS CLÁSICOS	289
3.- APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS POR SONICACIÓN	305
4.- APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS POR MICROONDAS	319
5.- BIBLIOGRAFÍA	361

Capítulo VI.- CARACTERIZACIÓN MULTIVARIANTE DE LAS

MUESTRAS ANALIZADAS 367

1.- DETECCIÓN DE ANÓMALOS Y PRIMERA APROXIMACIÓN A LA DISTRIBUCIÓN DE DATOS	370
2.- ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	381
3.- BÚSQUEDA DEL NÚMERO ÓPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES . . .	397
4.- SELECCIÓN DEL NÚMERO DE VARIABLES PARA DESCRIBIR LAS MUESTRAS	399
5.- INTERCOMPARACIÓN DE LOS CUATRO MUESTREOS	403
6.- ANÁLISIS DE AGRUPACIONES (ANÁLISIS CLUSTER)	406
7.- BIBLIOGRAFÍA	413

Capítulo VII.- CONCLUSIONES 415

Capítulo I

Introducción

1.- TRAFICO RODADO: FUENTE DE CONTAMINACIÓN METÁLICA DE SUELOS Y VEGETACIÓN	3
1.1.- GENERALIDADES	3
1.2.- FACTORES QUE INFLUYEN EN ESTE TIPO DE CONTAMINACIÓN	8
2.- COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA	10
3.- RIESGOS DE LA CONTAMINACIÓN METÁLICA	15
4.- LEGISLACIÓN	19
5.- BIBLIOGRAFÍA	21

1.- **TRÁFICO RODADO: FUENTE DE CONTAMINACIÓN METÁLICA DE SUELOS Y VEGETACIÓN**

1.1.- GENERALIDADES

Los compuestos susceptibles de contaminar el suelo son de muy diversa naturaleza y procedencia, pero sin duda los *metales* ocupan un lugar destacado.

Los metales, una vez dispersos en la biosfera no pueden ser degradados o recuperados usando las tecnologías actuales. La razón por la cual este asunto está atrayendo una gran atención es porque algunos de los aspectos perjudiciales son acumulativos y en la actualidad ya se han alcanzado niveles críticos.

Antes de que el medio ambiente fuese contaminado por actividades humanas, el contenido metálico de los suelos era el resultado del desgaste geológico en su práctica totalidad. Esto significaba que la cantidad de metales en los suelos dependía de la naturaleza de los minerales que constituyan las rocas a partir de las cuales se había formado el suelo.

Estos elementos aparecen en este medio formando parte de las partículas minerales, producto de la meteorización de la roca madre. Así, los metales pesados se presentan en los suelos en mayor o menor concentración, en minerales primarios como inclusiones de sus sulfuros correspondientes y como sustituciones isomórficas de otros metales constituyentes de óxidos, silicatos, carbonatos, etc. Asimismo pueden aparecer formando parte de minerales secundarios e incorporados a la materia orgánica del suelo.

Aparte del desgaste geológico, las otras fuentes naturales de metales en los suelos son de origen atmosférico. Estas incluyen actividades volcánicas, combustión de turba e incendios forestales (GRUENWEDEL, 1990; GLOOSCHENKO *et al.*, 1993).

En los últimos tiempos se ha producido a nivel mundial un importante incremento de las concentraciones de metales pesados en suelos, debido a diversos procesos derivados de la actividad humana. Las prácticas agrícolas con el uso intensivo de fertilizantes y plaguicidas inorgánicos, de aguas residuales con un bajo grado de depuración, de abonos orgánicos y fangos de depuradora, las explotaciones mineras,

la actividad industrial y los vehículos automóviles, unido a las actividades domésticas de calefacción y agua caliente, son algunas de las fuentes antropogénicas que contribuyen a la contaminación del suelo por metales pesados.

FERGUSSON (1990) clasifica estas fuentes de contaminación en dos tipos: primarias y secundarias. Las fuentes primarias producen un aporte directo de dichos elementos al suelo, que puede ser estimado fácilmente. Tal sería el caso de las prácticas agrícolas señaladas. En las fuentes secundarias los metales pesados son adicionados al suelo como una consecuencia de una actividad próxima, tal como una industria o deposición de un aerosol. Esta contribución no es fácil de cuantificar ya que depende de la distancia e intensidad de la fuente y de las condiciones atmosféricas.

El suelo constituye una importante barrera para los metales pesados ya que, una vez producida la alteración, los mecanismos de liberación son muy lentos, mucho más lentos que en la atmósfera o el agua, lo que confiere a este tipo de contaminación una gran transcendencia. KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) señalan que esta contaminación parece ser permanente.

Tras ser depositados en el suelo, los metales pueden concentrarse en los horizontes superficiales o bien quedar inmovilizados en horizontes más profundos, pero aún no es completo el conocimiento de su comportamiento en el suelo (KABATA-PENDIAS y PENDIAS, 1992). El suelo es objeto de especial atención por tratarse no sólo del depositario de la mayor parte de las sustancias contaminantes sino también por ser capaz de extender la contaminación a todos los seres vivos, incluido el hombre, a través de la cadena trófica. Esto se debe a que la acumulación de los metales en los suelos se produce en la parte biológicamente más activa, en la materia orgánica superficial de los mismos, lo que hace que estos elementos estén fácilmente accesibles a la vegetación (AZCUE, 1993).

Las plantas pueden acumular elementos traza, especialmente metales pesados, en sus tejidos debido fundamentalmente a su gran habilidad para adaptarse a las propiedades químicas variables del medioambiente. Las plantas son reservóros intermedios a través de las cuales los metales del suelo, y parcialmente del agua y aire, son transferidos a los animales y al hombre, por lo que es importante establecer la relación de metales suelo-planta.

En los últimos años, el aumento del tráfico, la creación y ampliación de

carreteras, la comercialización de motores de grandes rendimientos, etc., han provocado un gran interés por el estudio de este tipo de fuente de contaminación metálica.

Numerosos trabajos se han centrado en este tema, teniendo como objetivo primordial el estudio de la contaminación por plomo, ya que este elemento es ampliamente utilizado a fin de mejorar las condiciones antidetonantes de la gasolina de automoción (WHEELER *et al.*, 1979; GRATANI *et al.*, 1992; CASAS *et al.*, 1994).

La adición de compuestos organometálicos de plomo (plomo tetraetilo y tetrametilo) se realiza para aumentar el índice de octanaje de las gasolinas. Este elemento es descargado a la atmósfera asociado a la fracción particulada de los gases de escape de los vehículos en forma de diversas sales (PbBr_2 , PbBrCl , Pb(OH)Br , $(\text{PbO}_2)\text{PbBr}_2$). En la atmósfera estos compuestos son subsecuentemente convertidos a óxidos y carbonatos de plomo (WARD *et al.*, 1994).

Del plomo contenido en la gasolina las tres cuartas partes son emitidas por el tubo de escape, quedando el resto en el motor. De este plomo emitido el 75% lo hace en forma de finas partículas menores de 5 micras siendo su sedimentación más lenta. Por el contrario, el 25% queda como partículas mayores de 5 micras y con un proceso de sedimentación más rápido (NEBREDÁ *et al.*, 1982).

Durante el transporte atmosférico de estas partículas, la concentración del plomo por unidad de volumen se reduce mediante la dilución de los gases y a través de la deposición. Por lo que el estudio de los niveles de plomo en entornos próximos a vías de circulación proporciona información sobre la movilidad atmosférica del plomo (SEELEY *et al.*, 1972).

Sin embargo, la posibilidad de contaminación medioambiental por otros elementos metálicos derivados de los vehículos a motor ha sido objeto de pocas investigaciones. RODRÍGUEZ *et al.* (1980), HO *et al.* (1988) y WARD (1990) relacionan esta contaminación multielemental con las impurezas y aditivos de los carburantes, aceites lubricantes, baterías, corrosión, desgaste y rotura de componentes de los vehículos, tales como neumáticos, discos de freno, carrocerías etc..

Es importante señalar que el 75% del peso de un automóvil está constituido por metales, entre los cuales el hierro, con un 70% supone la mayor fracción, mientras

que el 5% restante se reparte fundamentalmente entre aluminio, cobre y zinc (Moral, 1994).

LAGERWERFF *et al.* (1970) ya en 1970 estudiaron los niveles de cadmio, níquel, plomo y zinc en suelos y vegetación próximos a vías de circulación. Obtienen elevadas concentraciones de los mismos, que atribuyen para el plomo y níquel a la gasolina y en el caso del cadmio y zinc a los neumáticos y aceite del motor.

HARRISON *et al.* (1981) señalan que los suelos próximos a autopistas presentan una considerable contaminación metálica debida a la deposición directa de las emisiones de los vehículos y a la reubicación de los metales depositados en la superficie de la vía.

El dietilfosfato de zinc es utilizado como aditivo de los aceites lubricantes y en él puede estar presente el cadmio como impureza del zinc original usado para preparar el aditivo. La utilización del dietilcarbonato de zinc en el proceso de vulcanización puede ser el responsable de la presencia de cadmio en los neumáticos. El níquel y cromo son usados frecuentemente en la galvanoplastia y el cobre es un constituyente común de conductos y otros componentes del motor y de la carrocería (WARD *et al.*, 1977).

Elementos como el As, V y Cd son liberados a la atmósfera procedentes de la combustión de aceites o combustibles fósiles, mientras que metales como el Fe, Cu, Cr, Zn y Sb son componentes esenciales de muchas aleaciones, conductos, alambres y neumáticos en los vehículos a motor (MISAE LIDES *et al.*, 1989). Estos elementos contaminan principalmente el entorno de las vías de circulación como resultado de la fricción mecánica y el normal desgaste o rotura de los componentes del vehículo.

A continuación se presenta una sinopsis de la procedencia de los metales pesados en las emisiones de los vehículos a motor (Tabla I), realizada por MÜNCH (1993). Esto pone de manifiesto la importancia del tráfico rodado como fuente de contaminación multielemental.

Sólo un limitado número de estudios han revisado la composición elemental de los carburantes. En la Tabla II se presentan los rangos de componentes elementales para la gasolina y diesel, tal como es recogido por WARD (1990).

TABLA I.- Emisión de metales pesados por los vehículos a motor (MÜNCH, 1993)

METAL	GASES DE ESCAPE	FRENOS	CORROSIÓN	NEUMÁTICOS	ACEITES Y COMBUSTIBLES
Cd				x	
Co	x		x		
Cr		x		x	x
Cu		x	x	x	x
Fe			x		
Mn			x		
Ni	x	x		x	x
Pb	x	x		x	x
Zn		x		x	x
V					x

x: denota la principal emisión del metal

El contenido metálico de los carburantes refleja el origen del crudo de petróleo de partida y las subsiguientes actividades de refinado, pero el plomo y bromo son los únicos elementos que son añadidos al petróleo. Por consiguiente, en la combustión se puede producir la emisión de una gran variedad de metales, que se dispersarán en el medioambiente.

TABLA II.- Composición elemental de los carburantes (WARD, 1990)

Elemento	Composición Elemental ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	
	GASOLINAS	DIESEL
Mg	0.14-0.97	0.11-0.67
Al	0.002-0.04	0.007-0.07
P	0.04-0.27	0.006-0.14
S	170-280	740-2460
Ca	0.50-4.50	0.14-4.72
Ti	0.004-0.008	0.002-0.014
V	0.0001- <0.1	0.0008-0.0072
Cr	<0.001- <0.3	0.0002-0.0017
Mn	0.008-0.72	0.002-0.33
Fe	5.38-12.09	0.04-6.49
Co	0.0001-0.0004	0.0001-0.0008
Ni	<0.01-19.14	0.04-4.25
Cu	0.005-4.48	0.002-0.49
Zn	<0.2-5.23	0.17-2.34
Se	0.002-0.014	0.002-0.02
Br	0.24-2.75	0.02-1.24
Mo	0.0007-0.0014	0.0007-0.0018
Cd	0.018- <1.00	0.009-0.039
Pb	2-650	0.14-0.47

En los últimos 15 años varios compuestos de manganeso (fundamentalmente

el metil ciclopentadienil tricarbonil manganeso, MMT) se añaden a los carburantes como antidetonantes como sustitutivos del plomo para mantener el octanaje (CABEZA, 1994). Estos aditivos son utilizados en las gasolinas sin plomo en Canadá y en Estados Unidos tanto en las gasolinas sin plomo como con plomo. Por lo que se prevee un incremento de los niveles de manganeso en la atmósfera, y por consiguiente en las diferentes matrices medioambientales.

Esto ha provocado que en la actualidad esté adquiriendo un especial interés el estudio del manganeso como elemento contaminante de los vehículos a motor. Es sabido que la exposición a altas concentraciones de Mn atmosférico puede provocar fundamentalmente problemas respiratorios y neurológicos, pero no existen estudios sobre el efecto a largo plazo de la exposición a bajas concentraciones. Esta falta de datos toxicológicos ha limitado el uso generalizado del MMT en el mundo (LORANGER *et al.*, 1994).

SILBERGELD (1987) y LYNAM *et al.* (1994) señalan que el comportamiento de las partículas de manganeso en el aire es muy similar a las de plomo, y además sus porcentajes de emisión son análogos. Por este motivo cabe pensar en una contaminación por manganeso de los suelos y vegetación próximos a las vías de circulación, de forma semejante al caso del plomo.

1.2.- FACTORES QUE INFLUYEN EN ESTE TIPO DE CONTAMINACIÓN

Existen una serie de factores que determinan el grado y alcance de la contaminación metálica de suelos y vegetación originada por los vehículos a motor, los cuales se resumen a continuación:

- **Distancia a la carretera:** es bien conocido que la contaminación metálica decrece exponencialmente como una función de la distancia a las carreteras (GRUENWEDEL, 1990). Esto se debe a los diferentes *tamaños de las partículas* emitidas en los gases de escape de los vehículos, depositándose las de mayor diámetro ($> 5 \mu\text{m}$) en las inmediaciones de las vías de circulación y las de menor tamaño ($< 5 \mu\text{m}$) forman un aerosol y sufren un proceso de sedimentación más lento sobre vegetales y suelos, ya que se difunden y dispersan en la atmósfera (RODRÍGUEZ *et al.*, 1980). Las partículas $< 1 \mu\text{m}$ entrañan un alto riesgo para la salud del hombre ya que son capaces de penetrar en el tracto respiratorio durante la inhalación (WARD *et al.*, 1994).

La distancia de transporte depende además de las condiciones meteorológicas (viento y precipitación), topografía y vegetación.

Además, las partículas procedentes del desgaste de los neumáticos y piezas de los vehículos son arrastradas desde la superficie de las carreteras al borde de las mismas por acción de corrientes de aire (debido al movimiento de los vehículos), salpicaduras, escorrentías, etc (WARD, 1990).

- **Intensidad de tráfico:** es un factor muy importante ya que determina el grado de la contaminación. Diversos autores (WARD *et al.*, 1977; WHEELER *et al.*, 1979; MANRIQUE *et al.*, 1980; HO *et al.*, 1988) han encontrado una estrecha relación entre la intensidad de tráfico y el contenido de ciertos metales en suelos y vegetación (principalmente para el plomo) concluyendo que son directamente proporcionales. WARD *et al.* (1977) señalan que en el caso de la vegetación esta relación depende de las especies estudiadas.

Dentro de este factor se debe considerar el tipo de motor o carburante y el tipo de circulación (fluida o densa) (ESKRIDGE *et al.*, 1991).

Sin embargo, GARCÍA *et al.* (1994) indican que el efecto de la intensidad de tráfico puede ser distorsionado por otros factores, tales como la dirección dominante del viento, la lluvia, la topografía, etc.

- **Factores climatológicos:** la climatología es un factor esencial de dispersión de contaminantes. Los dos factores climatológicos fundamentales son la *lluvia* y el *viento*. La *lluvia* constituye un vehículo importante de deposición de los metales y favorece la movilización de los mismos una vez depositados.

El *viento* ejerce un papel destacado en la dispersión de las partículas emitidas en los gases de escape de los vehículos, pudiendo transportar a grandes distancias las partículas de menor tamaño (PIRON-FRENET *et al.*, 1994).

La orografía (pendientes pronunciadas, zonas llanas) y el tipo de vegetación presente en la zona son otros factores que influyen significativamente en la deposición de los metales en suelos y plantas (NEBREA *et al.*, 1982).

2.- COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL SISTEMA SUELO-PLANTA

Las dos preocupaciones esenciales en relación a la presencia de los metales en los suelos son: la disponibilidad de metales esenciales para el crecimiento de las plantas y la incorporación de metales tóxicos que pueden disminuir el crecimiento de la planta y/o ser transferidos a los animales y al hombre, vía la cadena alimenticia.

Los suelos sirven como sumideros de metales, pero no poseen una capacidad infinita de fijar estos elementos. Además, la química de los suelos es un tema muy complejo.

Los efectos de niveles excesivos de metales en las propiedades del suelo dependen de reacciones complejas entre los cationes metálicos y otros componentes de todas las fases suelo -sólida, líquida y gaseosa-. El equilibrio dinámico entre las fases sólida y en solución del suelo controlan las concentraciones de los iones metálicos y complejos en la solución, gobernando fundamentalmente la incorporación de los metales por las plantas a través de la raíz (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992).

El destino de estos metales en el suelo depende de muchos procesos que tienen lugar en este medio, y que se pueden generalizar como: disolución, complejación, migración, precipitación, oclusión, difusión (dentro de los minerales), enlace con compuestos orgánicos, absorción por la matriz biológica y volatilización. Todos estos procesos están determinados por una serie de factores físicoquímicos del suelo, incluyendo la presencia de los minerales arcillosos, materia orgánica, hidróxidos de hierro, manganeso y aluminio, quelatos solubles, potencial de oxidación-reducción y pH (ALLOWAY, 1990).

Los metales son retenidos de varias formas en los suelos como se indica en la Tabla III (GLOOSCHENKO *et al.*, 1993). Estos varían desde iones libres en la solución en el suelo, hasta formas orgánicas y minerales. Estas formas representan varios grados de disponibilidad de incorporación en la planta.

El *pH* del suelo es el principal factor que controla la disponibilidad de los metales para las plantas. La mayoría de los metales tienden a estar más disponibles a pH ácido, excepto el As, Mo, Se y Cr, los cuales tienden a estar más disponibles a pH alcalino. En términos de movilidad, los suelos ácidos (pH 4.2-6.6) exhiben una

movilidad alta para el Cd, Hg, Ni y Zn, una movilidad moderada para el As y Cr, y una movilidad reducida para el Cu y Pb. Estudios de incorporación de metales en las plantas han demostrado una disminución en la misma a medida que el pH aumenta de 5 hasta 8 (GLOOSCHENKO *et al.*, 1993).

TABLA III.- Formas químicas de los metales en el suelo y su disponibilidad relativa para las plantas (GLOOSCHENKO *et al.*, 1993)

FORMA DE RETENCIÓN EN EL SUELO	DISPONIBILIDAD RELATIVA
Iones en soluciones en el suelo	Fácilmente disponible
Ión en complejo de intercambio orgánico o inorgánico	Disponible
Metales complejados o quelados por compuestos orgánicos	Menos disponible
Metal precipitado (carbonato, sulfato o hidróxido) o coprecipitado	Disponible sólo si ocurre alguna alteración química
Incorporado en la matriz biológica	Disponible después de descomposición
Metal en la estructura mineral	Disponible después de desgaste geológico

La capacidad de intercambio catiónico de los suelos está en función del contenido de arcilla, materia orgánica, óxidos de hierro, manganeso y aluminio. En general, cuanto mayor sea la capacidad de intercambio catiónico, mayor será la capacidad del suelo de fijar metales.

La *materia orgánica* del suelo presenta una elevada afinidad por metales como el Co, Cu, Mo, Ni, Pb y Zn. Reacciona con los metales de dos formas distintas: formando parte del complejo de intercambio catiónico y conteniendo los quelatos o complejos que influyen en la disponibilidad metálica.

La disponibilidad de los metales está generalmente asociada con la formación de complejos de metales con las sustancias húmicas y otros compuestos de elevado peso molecular. Los metales una vez que forman complejos o quelatos pueden emigrar con mayor facilidad a las capas profundas del suelo.

La materia orgánica puede influir en la disponibilidad metálica de diversas formas. Por ejemplo, algunos metales como el Cu tienen una afinidad tan elevada por

la materia orgánica que pueden llegar a no ser disponibles para las plantas.

La disponibilidad de los metales también está influenciada por las *condiciones de oxidación-reducción* del suelo. Muchos metales forman sulfuros relativamente insolubles en condiciones fuertemente reductoras. Estos incluyen el Cd, Zn, Ni, Co, Cu y Pb. Otros metales como el Fe y Mn pueden volverse más solubles en estas condiciones (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992).

En la Figura 1 se muestran las principales interrelaciones que afectan la dinámica de los metales pesados entre el suelo y la planta (ALLOWAY, 1990). El sistema suelo-plantas es un sistema abierto sujeto a aportes, tales como contaminantes, fertilizantes y pesticidas, y también a pérdidas, mediante lixiviación, erosión o volatilización.

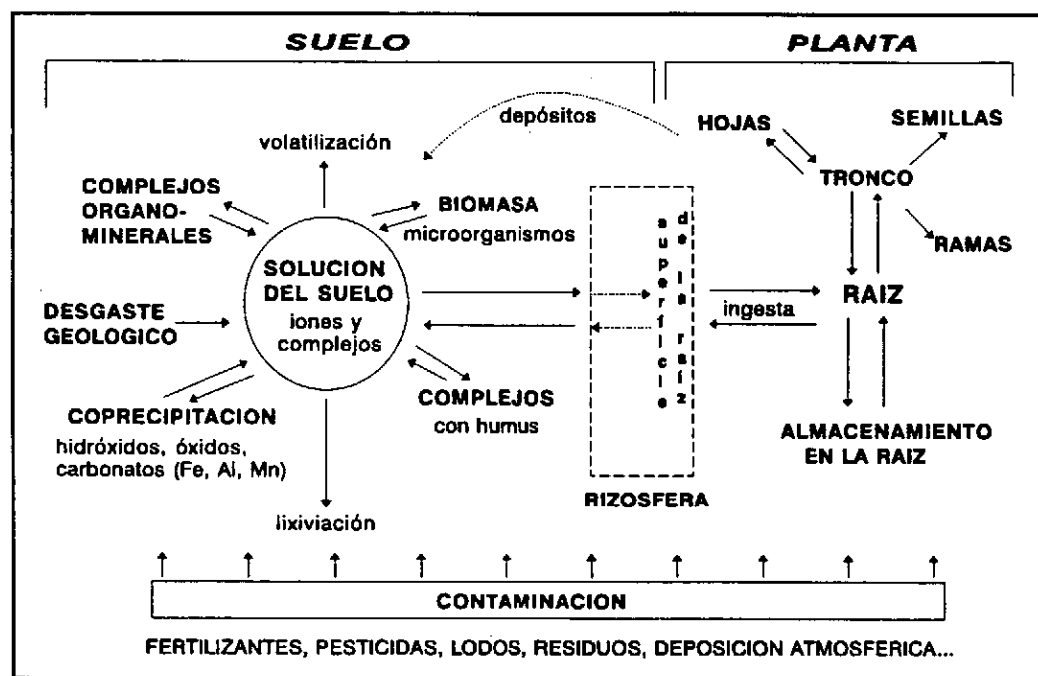


FIGURA 1.- Dinámica de los metales en el sistema suelo-plantas (ALLOWAY, 1990)

La composición química de las plantas refleja, en general, la composición elemental del medio de crecimiento, ya que es la principal fuente de estos elementos.

La *biodisponibilidad* se puede definir como una medida del grado de accesibilidad de los metales para ser incorporados a la biomasa. La incorporación de metales por las plantas se realiza fundamentalmente desde el suelo, a partir de la fase líquida ya sea en forma iónica, complejada o quelada, a través de las raíces y está influida por numerosos factores, entre los cuales destacan el suelo (tales como la temperatura, pH, aireación, condiciones redox, fertilización), especie vegetal, momento de su desarrollo, tamaño, sistema radicular, tiempo de exposición y los efectos sinérgicos y competitivos de los metales (FERGUSON, 1990; GÓMEZ *et al.*, 1993).

La absorción radicular de los metales puede realizarse por dos mecanismos distintos: pasivo o no metabólico y activo o metabólico (GÓMEZ *et al.*, 1993).

Los factores que afectan la cantidad de metal absorbido por las raíces de las plantas son aquellos que controlan: la concentración del metal en la solución del suelo, el movimiento del metal del suelo a la superficie de la raíz, el transporte del metal de la superficie de la raíz a su interior, y su traslocación de la raíz al resto de la planta (ALLOWAY, 1990).

Aparte de la absorción a través de la raíz, las plantas también pueden incorporar cantidades significativas de algunos elementos por medio de la absorción foliar. Esta absorción consiste en una penetración cuticular, no metabólica como principal vía. Depende de la especie de la planta, su estado nutricional, la edad de las hojas, grosor de su cutícula, la humedad en la superficie de las hojas y la naturaleza de los solutos. Existen metales pesados que, presentes en la atmósfera como consecuencia de emisiones contaminantes, son absorbidos fácilmente a nivel foliar. Tal es el caso del Zn, Cd, Fe y Hg, mientras que para otros como el Pb su penetración no es significativa (ALLOWAY, 1990; FERGUSON, 1990; GÓMEZ *et al.*, 1993).

Las plantas pueden ser receptores pasivos de elementos traza, pero también ejercen un control sobre la ingesta y rechazo de algunos elementos mediante apropiadas reacciones fisiológicas. Los metales que se incorporan a los tejidos de las plantas pueden ser activos en procesos metabólicos o ser almacenados como compuestos inactivos en células y otras membranas. En algunos casos pueden afectar la composición química de las plantas sin causar daños visibles en las mismas. (TIFFIN, 1979; KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992).

BARCELÓ *et al.* (1992) señalan que no todos los órganos de la planta tienen la misma significación en la acumulación de los metales pesados. Normalmente, la raíz es el órgano prioritario de entrada y de acumulación. En la raíz hay un transporte radial hacia otras partes de la planta hasta que, en concentraciones menores alcanzan las hojas y alteran fuertemente la estructura y funcionalidad de las células fotosintéticas.

Una vez que los iones han sido absorbidos existe la posibilidad de su movimiento por toda la planta. El grado y extensión de este movimiento depende del metal implicado, del órgano de la planta y de su edad. ALLOWAY (1990) señala que el Mn, Zn, Cd, B, Mo y Se son elementos rápidamente traslocados a los ápices de las plantas; Ni, Co y Cu son intermedios, y el Cr, Pb y Hg lo hacen en menor extensión. Por consiguiente, la proporción en que los elementos son movilizados en el interior de las plantas disminuye en el siguiente orden: $Cd > B > Zn > Cu > Pb$.

3.- RIESGOS DE LA CONTAMINACIÓN METÁLICA

En la segunda mitad de este siglo se ha producido un aumento en el interés por la contaminación ambiental y por la salud pública. En este contexto han proliferado los estudios de los contenidos de metales presentes en los organismos vivos (TORREBLANCA *et al.*, 1993).

En su actividad diaria, el hombre se expone a sustancias contaminantes de procedencia diversa, siendo el suelo una fuente adicional de contaminación y medio de exposición. La principal preocupación vinculada con la contaminación metálica de los suelos viene motivada porque el hecho de que puede plantear serias amenazas bien inmediatas o a largo plazo, tanto para la salud humana como para las plantas y animales.

Los impactos sobre la salud pública originados por un suelo contaminado pueden producirse como resultado de la exposición a través de diferentes rutas entre las que se incluyen: la ingestión o inhalación de suelo, la inhalación de vapores procedentes del suelo o agua contaminada, la ingestión de agua contaminada (superficial y subterránea) o de alimentos contaminados, y el contacto dérmico con el suelo o el agua contaminada (IHOBE, 1994).

Los alimentos vegetales y pastos constituyen la principal fuente de metales para el hombre y animales, y cantidades proceden agua y aire. Estos elementos están normalmente presentes como componentes de los tejidos de las plantas, y han sido absorbidos a través de la solución del suelo o de la atmósfera. También pueden encontrarse como depósitos superficiales que son reducidos o eliminados por lavado u otros métodos de preparación de los alimentos. Pero en el caso de los pastos no se produce esta eliminación siendo ingeridos por los animales. Además, la ingesta de metales por el hombre en una sociedad industrializada está mucho menos relacionada con el entorno geoquímico local, que la ingesta por parte de los animales (SHACKLETTE *et al.*, 1978).

Desde el punto de vista de los seres vivos, entre los metales pesados hay nutrientes esenciales (Fe, Mn, Zn, Cu y Mo), elementos beneficiosos bajo ciertas circunstancias que se encuentran en bajas concentraciones en condiciones normales en suelos, plantas y organismos vivos (Ni, Cr, V, Ti), y elementos que, hoy en día, no

se considera que tengan funciones en los seres vivos (Cd, Pb, Hg, etc.) considerados como metales no esenciales o tóxicos (BARCELÓ *et al.*, 1992).

Al hablar de la *toxicidad* de los metales se incluyen tanto los metales esenciales como los no esenciales ya que, en exceso, los esenciales pueden llegar a ser tóxicos. Dada esta diversidad de conceptos y definiciones, diversos autores (BARCELÓ *et al.*, 1992; GÓMEZ *et al.*, 1993) utilizan el término de *metal pesado* como una denominación globalizadora de todos aquellos metales considerados necesarios o no para la nutrición de los seres vivos, estando dentro de los posibles contaminantes ambientales en función de su concentración.

DEL RAMO *et al.* (1993) señalan que, en general, los mecanismos de acción tóxica de los metales se pueden agrupar en: unión a centros donde los metales no se unen normalmente, sustitución de elementos esenciales, uniones que cambian la conformación y reactividad de las enzimas, sustitución de grupos por otros con dimensiones similares, alteración de la permeabilidad de las membranas por combinación de metales con varios grupos, etc.

La toxicidad de los metales pesados en las plantas se manifiesta en primer lugar en la raíz y, en concentraciones más bajas, suele alcanzar a las hojas. En las plantas los síntomas más visibles de *fitotoxicidad* por metales pesados incluyen característicamente una reducción del crecimiento, sobre todo en las raíces, clorosis y necrosis en las hojas y, posteriormente, síntomas típicos de senescencia y abscisión. Las plantas pueden poner en juego una serie de mecanismos metabólicos y hormonales que tienden a contrarrestar la acción distorsionante de la toxicidad (BARCELÓ *et al.*, 1992). Se han observado diferentes grados de sensibilidad y resistencia a la toxicidad de los metales por parte de las plantas. Esto es debido a la diversidad de estrategias de protección que han desarrollado, destacando: la planta evita o excluye al metal y la planta tolera al metal.

Los metales considerados esenciales para el desarrollo de las plantas, micronutrientes, están resumidos en la Tabla IV (GLOOSCHENKO *et al.*, 1993), al igual que otros metales no esenciales que también pueden causar respuestas tóxicas. Entre estos metales se incluyen el As, Cd, Cr, Hg, Ni y Pb. En la Figura 2 se representan las curvas de dosis-respuesta de las plantas en función de la concentración de dichos metales (ALLOWAY, 1990).

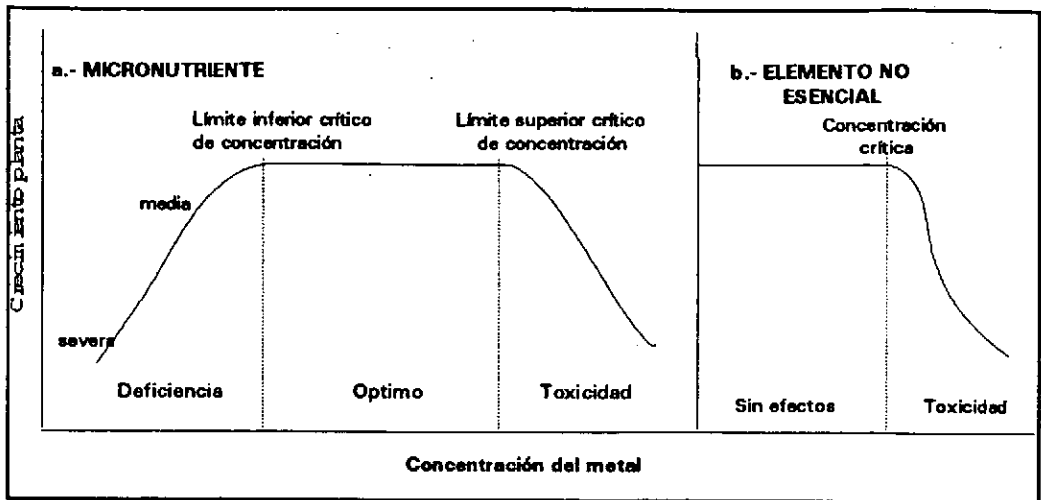


FIGURA 2.- Curvas dosis-respuesta de las plantas a los a) micronutrientes y b) metales no esenciales (ALLOWAY, 1990)

Si el aporte de micronutrientes es insuficiente el crecimiento de las plantas se verá adversamente afectado. En el otro extremo, si es excesivo podrá causar toxicidad. En el caso de los elementos no esenciales, no se observan efectos por su deficiencia pero cuando se alcanza un nivel crítico la toxicidad se manifiesta de la misma manera que en el caso de los micronutrientes (ALLOWAY, 1990).

TABLA IV.- Esencialidad o toxicidad para la vegetación de los metales en los suelos (GLOOSCHENKO *et al.*, 1993)

ELEMENTO		ESENCIAL		POTENCIALMENTE TÓXICO
As	→	No	→	Si
Cd	→	No	→	Si
Co	→	Si	→	Si (pero poco)
Cr	→	No	→	Si (depende de la forma química)
Cu	→	Si	→	Si
Hg	→	No	→	Si
Mn	→	Si	→	Si (principalmente en suelos ácidos)
Mo	→	Si	→	sin determinar
Ni	→	No	→	Si (pero poco)
Pb	→	No	→	Si
Se	→	Si	→	Si
V	→	Si	→	Si(pero poco)
Zn	→	Si	→	Si

Los animales además del Cu, Co, Zn, Mn, Mo, Se y V, requieren otros metales esenciales para su crecimiento, incluyendo el Cr, Sn, Ni, etc. La baja incorporación de estos metales en las plantas puede causar problemas de carencia en

los animales. Sin embargo, elementos metálicos como el As, Cd, Hg y Pb son potencialmente perjudiciales para los animales y por supuesto para el hombre, derivándose de este hecho la importancia de su estudio (NAVARRO-PEDREÑO *et al.*, 1993).

La utilización excesiva de los metales en todos los sectores industriales ha provocado un aumento en la concentración basal de casi todos estos elementos y ha roto así, sus ciclos biogeoquímicos naturales.

Estos elevados niveles han originado el surgimiento de diversas y graves enfermedades relacionadas con dichos elementos debido a su poder de acumulación en diferentes órganos del cuerpo humano. El saturnismo (Pb), Itai-Itai (Cd), hidralgirismo (Hg), etc. provocan trastornos agudos en el tracto gastrointestinal, edema pulmonar, encefalopatías, alteraciones graves en el riñón, osteomalacia, hipertrofia de tiroides, cáncer de pulmón, etc. (BADILLO *et al.*, 1990).

En relación a la contaminación metálica originada por el tráfico rodado y los riesgos que entraña para la salud del hombre, se han publicado numerosos trabajos en los últimos años referentes a los niveles de metales pesados en sangre, pelo y uñas de niños y adultos en ambientes urbanos (OGUNSOLA *et al.*, 1994; WILHELM *et al.*, 1994). Estos estudios relacionan, principalmente, los niveles de Cd y Pb en dichas matrices con las emisiones de los vehículos a motor.

Estos contaminantes pueden penetrar en el organismo por inhalación de las partículas emitidas en los gases de escape, por ingestión de vegetales cultivados en zonas afectadas por la circulación automovilística o por la ingestión accidental de suelos contaminados o polvo de las calles (FERGUSON *et al.*, 1991; MOSEHOLM *et al.*, 1992). Se ha comprobado que esta última vía es muy significativa en los niños menores de 5 años, debido a la práctica común de meterse en la boca los dedos y diversos objetos cuando juegan en jardines. WILHELM *et al.* (1994) señalan que los niveles estimados de ingestión de suelo por los niños varía entre 10 y 10000 mg.día⁻¹, estando en relación con la edad, manifestándose las mayores dosis en las edades comprendidas entre 1 y 3 años. Otros estudios (IHOBE, 1994) indican 200 mg.día⁻¹ y 50-100 mg.día⁻¹ como valores de ingesta accidental de suelo por un niño y un adulto, respectivamente.

Es de interés destacar que los niños constituyen el grupo de población más sensible a la toxicidad de los metales.

4.- LEGISLACIÓN

La importancia de los metales como agentes contaminantes se refleja en su inclusión en la lista elaborada en 1977 por la *Agencia de Protección del Medioambiente* de Estados Unidos (EPA) que recoge los productos químicos sujetos a vigilancia de la "*Toxic Substances Control Act*". Las sustancias que se incluyen en dicha lista se seleccionaron en base a su peligrosidad para la salud humana. Los metales recogidos son: Ag, As, Be, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl y Zn (MUNRO *et al.*, 1981; SEIBER, 1990).

Debido al conocimiento de la toxicidad del plomo, la adición de los compuestos organometálicos de plomo (plomo tetraetilo y tetrametilo) ha sido estudiada en numerosos países para llegar a unos límites máximos permisibles, y también para eliminar su empleo.

Aunque la gasolina con bajos niveles o incluso sin plomo ha sido disponible desde 1981 en Estados Unidos y Japón, es a partir de 1985 cuando la mayoría de los países de la Comunidad Europea establecen la reducción del contenido máximo de plomo en las gasolinas a 0.15 g.L^{-1} , a raíz de la directiva de la CEE 85/581. Sin embargo, esta reducción ha sido neutralizada por el aumento del consumo de petróleo, por lo que las emisiones de plomo en los gases de escape de los vehículos no disminuyen en términos absolutos (PIRON-FRENET *et al.*, 1994).

Con respecto al problema de los suelos contaminados, son varios los países que a lo largo de las dos últimas décadas han tomado la determinación de proteger este recurso mediante una decidida política medioambiental dirigida específicamente a este segmento de la biosfera. La contaminación del aire y del medio acuático han sido objeto de atención preferente en todo el mundo, apareciendo el interés en la contaminación del suelo en tercer lugar. Sin embargo, su origen es el mismo que el deterioro de los otros medios (aire y agua) y además los tres se interrelacionan fuertemente ante este problema común, siendo vehículos para el transporte de contaminantes de uno al otro y participando también los tres en la aparición de los modernos problemas medioambientales.

La única normativa vigente en España es la Directiva de la CEE, 86/278/CEE, y el Real Decreto de trasposición 1310/1990 que regula la aplicación de lodos de

depuradora o residuos en la agricultura (BOE N°262, 1990). En esta normativa se describen los contenidos máximos de metales pesados que pueden encontrarse en los residuos para que puedan ser susceptibles de incorporación a los suelos. En segundo lugar, se establecen los valores límite de concentración de metales pesados que puede tener un suelo, según el pH, para poder ser considerado como sistema receptor de residuos. Finalmente, se fijan las cantidades máximas que pueden incorporarse por año y unidad de superficie. Los metales sujetos a regulación son el Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg y Cr.

Recientemente, el Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente del Gobierno Vasco ha elaborado, por medio de la Sociedad Pública IHOBE, la propuesta del Plan Director de Protección de Suelos de la Comunidad Autónoma del País Vasco (IHOBE, 1994). Este Plan pretende desarrollar los instrumentos necesarios para subsanar las importantes carencias existentes en la gestión de este recurso, utilizando para ello una metodología de elaboración estructurada y sistemática, centrada en cuestiones básicas en relación a la protección del suelo.

Es de esperar, que su implantación en el País Vasco sirva de punto de partida para el resto de España.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- ALLOWAY, B.J. (1990). "Soil processes and the behaviour of metals" en *"Heavy Metals in Soils"*. B.J. Alloway (ed.), Blackie and Son, Ltd., Gran Bretaña.
- AZCUE, J.M. (1993). "Contaminación por Efecto de la Actividad humana" en *"Metales en Sistemas Biológicos"*. A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.
- BADILLO, J.F.; POMARES, G.L. (1990). "Metales" en *"Curso básico de Toxicología Ambiental"*. L.A. Albert (ed.), 2ª ed., Editorial Limusa, S.A., México.
- BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, C. (1992). *Suelos y Planta*, 2(4): 345-361.
- BOE Nº262 (1990): 32339-32340. *Real Decreto 1310/1990*, de 29 de Octubre, por el que se regula la utilización de los lodos de depuración en el sector agrario.
- CABEZA, J.M. (1994). *Química e Industria*, 41(8): 49-53.
- CASAS, J.M.; TARDÁ, J. (1994). *Técnicas de Laboratorio*, XVI(196): 858:861.
- DEL RAMO, J.; TORREBLANCA, A.; DÍAZ, J. (1993). "Toxicidad de los Metales" en *"Metales en Sistemas Biológicos"*. A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.
- ESKRIDGE, R.E.; PETERSEN, W.B.; TRIVIKRAMA, S. (1991). *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41: 312-317.
- FERGUSON, J.E. (1990). "Heavy elements in Plants" en *"The Heavy elements: Chemistry, Environment impact and Health effects"*. Pergamon Press, Gran Bretaña.
- FERGUSON, J.E.; KIM, N.D. (1991). *Sci. Total Environ.*, 100: 125-150.
- GARCÍA, R.; MILLÁN, E. (1994). *Sci. Total Environ.*, 146/147: 157-161.
- GLOOSCHENKO, W.A.; AZCUE, J.M. (1993). "Metales en los Suelos" en *"Metales en Sistemas Biológicos"*. A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.
- GÓMEZ, I.; NAVARRO-PEDREÑO, J.; MATAIX, J. (1993). "Metabolismo de Oligoelementos en Plantas" en *"Metales en Sistemas Biológicos"*. A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.
- GRATANI, L.; TAGLIONI, S.; CRESCENTE, M.F. (1992). *Chemosphere*, 24(7): 941-949.
- GRUENWEDEL, D.W. (1990). "Industrial and Environmental Chemicals in the Human Food Chain. Part One Inorganic Chemicals" en *"Chemicals in the Human Food Chain"*. C.K. Winter, J.N. Seiber, C.F. Nuckton (eds.), Van Nostrand Reinhold, Nueva York.
- HARRISON, R.M.; LAXEN, D.P.H.; WILSON, S.J. (1981). *Environ. Sci. Technol.*, 15(11): 1378-1383.

- HO, Y.B.; TAI, K.M. (1988). *Environ. Pollut.*, **49**: 37-51.
- IHOBE (1994). "Propuesta del Plan Director para la Protección del Suelo". Gobierno Vasco. Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente. Berekintza, S.L., Bilbao.
- KABATA-PENDIAS, A.; KABATA, H. (1992). "Trace elements in Soils and Plants", 2ª ed., CRC Press, Florida.
- LAGERWERFF, J.V.; SPECHT, A.W. (1970). *Environ. Sci. Technol.*, **4**: 583-586.
- LORANGER, S.; ZAYED, J. (1994). *Atmos. Environ.*, (9): 1645-1651.
- LYNAM, D.R.; PFEIFER, G.D.; FORT, B.F.; TERHAAR, G.L.; HOLLRAH, D.P. (1994). *Sci. Total Environ.*, **146/147**: 103-109.
- MANRIQUE, A.; SANZ, A.M.; NEBRED, A.M.; RODRÍGUEZ, F.J.; ARROYO, M.I. (1980). *An. INIA/Ser. Recursos Naturales*, **4**: 97-112.
- MISAEILIDES, P.; SAMARA, C.; GEORGOPOULOS, M.; KOUIMITZIS, T.; SYNETOS, S. (1989). *Toxicol. Environ. Chem.*, **24**: 191-198.
- MORAL, J.A. (1994). *Química e Industria*, **41**(11): 36-37.
- MOSEHOLM, L.; LARSEN, E.H.; ANDERSEN, B.; NIELSEN, M.M. (1992). *Sci. Total Environ.*, **126**: 243-262.
- MÜNCH, D. (1993). *Sci. Total Environ.*, **138**: 47-55.
- MUNRO, I.C.; CHARBONNEAU, S.M. (1981). "Contaminantes Ambientales" en "Sanidad Alimentaria". H.R. Roberts (ed.), Editorial Acribia, S.A., Zaragoza.
- NAVARRO-PEDREÑO, J.; GÓMEZ, I.; MATAIX, J. (1993). "Ciclos Biogeoquímicos de Oligoelementos Metálicos" en "Metales en Sistemas Biológicos". A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.
- NEBRED, A.M.; SANZ, A.M.; RODRÍGUEZ, F.J.; MANRIQUE, A.; ARROYO, M.I. (1982). *An. INIA/Ser. Forestal*, **5**: 199-219.
- OGUNSOLA, O.J.; OLUWOLE, A.F.; ASUBIOJO, O.I.; DUROSENMI, M.A.; FATUSI, A.O.; RUCK, W. (1994). *Sci. Total Environ.*, **146/147**: 111-116.
- PIRON-FRENET, M.; BUREAU, F.; PINEAU, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **144**: 297-304.
- RODRÍGUEZ, F.J.; MANRIQUE, A.; CARBONEL, G.; NEBRED, A.M. (1980). *An. INIA/Ser. Recursos Naturales*, **4**: 11-32.
- SEELEY, J.L.; DICK, D.; ARVIK, J.H.; ZIMDAHL, R.L.; SKOGERBOE, R.K. (1972). *Appl. Spectrosc.*, **26**(4): 456-460.
- SEIBER, J.N. (1990). "Industrial and Environmental Chemicals in the Human Food Chain. Part Two Organic Chemicals" en "Chemicals in the Human Food Chain". C.K. Winter, J.N. Seiber, C.F. Nuckton (eds.), Van Nostrand Reinhold, Nueva York.
- SHACKLETTE, H.T.; ERDMAN, J.A.; HARMS, T.F.; PAPP, C.S.E. (1978). "Trace elements

in plant foodstuffs" en *"Toxicity of Heavy Metals in the Environment. Part 1"*. F. W. Oehme (ed.), Marcel Dekker, Inc., Nueva York.

SILBERGELD, E.K. (1987). *"Hazards of Manganese as an additive in vehicle fuel"*. *International Conference Heavy Metals in the Environment. Vol. 2*. Nueva Orleans, Septiembre de 1987. S.E. Lindberg, T.C. Hutchinson (eds.), Estados Unidos.

TIFFIN, L.O. (1979). *"The form and distribution of metals in plants. An Overview"* en *"Biological implications of metals in the Environment"*. Proceedings of the Fifteenth Annual Hanford Life Sciences Symposium at Richland, Washington, 1975. Technical Information Center Energy Research and Development Administration, Estados Unidos.

TORREBLANCA, A.; DÍAZ, J.; DEL RAMO, J. (1993). *"Acumulación de Metales"* en *"Metales en Sistemas Biológicos"*. A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.

WARD, N.I.; BROOKS, R.R.; ROBERTS, E. (1977). *Environ. Sci. Technol.*, **11**(9): 917-920.

WARD, N.I. (1990). *Sci. Total Environ.*, **93**: 393-401.

WARD, N.I.; SAVAGE, J.M. (1994). *Sci. Total Environ.*, **146/147**: 309-319.

WHEELER, G.L.; ROLFE, G.L. (1979). *Environ. Pollut.*, **18**: 265-274.

WILHELM, M.; LOMBECK, I.; OHNESORGE, F.K. (1994). *Sci. Total Environ.*, **141**: 275-280.

Capítulo II

Objetivos

En este trabajo se pretende determinar el contenido metálico en suelos y vegetación, y estudiar su posible relación con los vehículos a motor como fuente de contaminación. Para lo cual se postulan los siguientes objetivos:

1.- En el procedimiento de análisis de los metales en muestras de suelo y vegetación se distingue:

a) Optimización de diferentes métodos de extracción de metales (clásicos, por sonicación y por microondas), en función de los recursos materiales disponibles a lo largo de esta investigación. Esta fase del análisis definirá la fracción metálica que se solubiliza y que se cuantificará posteriormente.

b) Optimización de las condiciones instrumentales para la correcta determinación de los metales bajo estudio mediante espectroscopía de absorción atómica de llama y atomización electrotérmica. Su uso conjunto es conveniente debido a los diferentes niveles de elementos metálicos que pueden estar presentes en las muestras.

2.- Aplicación de los métodos seleccionados a muestras reales de suelos y vegetación, en distintas zonas seleccionadas en función de sus características con respecto al tráfico rodado.

3.- Caracterización de las zonas bajo estudio mediante la aplicación de técnicas multivariantes.

Capítulo III

Extracción de Metales Pesados

1.- INTRODUCCIÓN	31
1.1.- MATERIAL Y EQUIPOS	33
1.2.- REACTIVOS	33
1.3.- OBSERVACIONES	34
2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS	
FISICOQUÍMICO	37
2.1.- VEGETACIÓN	37
2.2.- SUELOS	41
3.- DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS GENERALES	45
3.1.- VEGETACIÓN	45
3.1.1.- Determinación del Contenido de Humedad	45
3.1.2.- Determinación del Contenido Mineral Total	45
3.2.- SUELOS	46
3.2.1.- Determinación del Contenido de Humedad	46
3.2.2.- Determinación de la Materia Orgánica	47
3.2.3.- Determinación del pH	49
4.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS	52
4.1.- MÉTODOS CLÁSICOS	53
4.1.1.- Vegetación	53
4.1.2.- Suelos	58
4.2.- EXTRACCIÓN POR SONICACIÓN	64
4.2.1.- Vegetación	64
4.2.2.- Suelos	66
4.3.- EXTRACCIÓN EN MICROONDAS	69
4.3.1.- Vegetación	75
4.3.2.- Suelos	84
5.- BIBLIOGRAFÍA	117

1.- INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo, el objetivo es la determinación, en muestras de suelo y material vegetal, de una serie de parámetros fisicoquímicos generales al igual que el estudio de diferentes métodos de extracción de elementos metálicos en las mismas.

Para poder llevar a cabo cualquier tipo de análisis es necesario una etapa de preparación de los materiales a examinar que consiste en una serie de operaciones previas: secado, trituración, tamizado, etc.

El estudio del contenido metálico de este tipo de muestras medioambientales requiere la cuantificación de una serie de propiedades importantes de las mismas, cuyo conocimiento va a permitir una interpretación más correcta de los resultados en lo que se refiere a la predicción de la dispersión de la contaminación y a la exposición que puede resultar de ésta, facilitando la interpretación de los resultados.

En las muestras de material vegetal se ha determinado su contenido en humedad y contenido mineral total, y para los suelos, su contenido en humedad, materia orgánica y pH. Es de nuestro conocimiento el hecho de que existen otras propiedades, sobre todo en el caso de los suelos, de gran importancia en este tipo de investigación, pero que no hemos podido determinar dada su mayor complejidad y nuestras limitaciones en este sentido, no pudiendo realizar una investigación interdisciplinar, centrándonos fundamentalmente en el campo de la química analítica.

Las dificultades que entraña la determinación de los elementos metálicos en muestras orgánicas o inorgánicas no están asociadas fundamentalmente con la fiabilidad de las técnicas instrumentales, sino con la elección de los métodos para la preparación de las muestras, la cual constituye uno de los pasos más críticos en el análisis (MATUSIEWICZ *et al.*, 1989a).

No se puede recomendar un procedimiento generalizado debido a la diversidad de los materiales a examinar al igual que elementos a determinar, y también debido a la gran variedad de métodos analíticos aplicables.

Importantes avances se han producido en los últimos años en la instrumentación analítica, pero sin embargo, las técnicas de preparación de muestras

no parecen haber seguido este progreso. El empleo de técnicas analíticas como la espectroscopía de absorción atómica de llama o con atomización electrotérmica y emisión atómica de plasma con acoplamiento inductivo, que permiten rápidas determinaciones de elementos a niveles traza, generalmente requieren la completa disolución de las muestras o una efectiva extracción, al igual que evitar su contaminación con los elementos que se vayan a analizar y que las interferencias no sean exaltadas por los métodos de preparación de las mismas (WESTBROOK *et al.*, 1986).

En este apartado se presentan los diferentes métodos de digestión de muestras de vegetación y suelos ensayados. Se incluyen métodos clásicos (*vía seca* y *vía húmeda*), digestiones empleando baño de *ultrasonidos* y, por último, métodos que utilizan una de las más modernas y prometedoras técnicas de calentamiento, *microondas*. Esta secuencia de metodologías es, a su vez, un reflejo de la evolución instrumental experimentada por el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña, desde el comienzo de esta memoria, que coincide con su creación, hasta la actualidad.

1.1.- MATERIAL Y EQUIPOS

- Estufa de desecación con control termostático de temperatura.
- Horno mufla con control termostático de temperatura.
- Baño de arena con control de temperatura.
- Placa calefactora con control de temperatura.
- Balanza analítica capaz de apreciar 0.1 mg.
- Desecador, con agente desecante activo, gel de sílice.
- Molinillo, mortero.
- Tamices con luz de malla de 2 mm, 1 mm y 0.2 mm.
- pH-metro con electrodo combinado de vidrio, ajuste de pendiente y control de temperatura.
- Baño de ultrasonidos.
- Sistema de digestión por Microondas Millestone, modelo MLS 1200 que consta de magnetrón con frecuencia de 2450 MHz y una potencia máxima de 1000 W, módulo extractor de gases EMS y módulo de cierre automático a presión controlada ACM 100.
- Reactores de alta presión de TFM (tetrfluormetaxil), con un volumen interno de 80 mL y que pueden alcanzar una presión máxima de 1420 psi, los cuales se insertan en un carrusel con capacidad para 8 reactores.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer modelo 2380.
- Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer modelo 4100 equipado con Cámara de Grafito modelo HGA-700 y sistema corrector de fondo de deuterio. El equipo dispone de un inyector automático AS-70.
- Lámparas de cátodo hueco unielementales.

1.2.- REACTIVOS

- Disoluciones patrón de Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn de 1000 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ para absorción atómica. Panreac. A partir de estas disoluciones patrón se preparan disoluciones de trabajo por diluciones sucesivas.
- Ácido Nítrico 60% para análisis. Panreac.
- Ácido Nítrico 65% suprapur. Merck.

- Ácido Clorhídrico 37% para análisis. Panreac.
- Ácido Clorhídrico 30% suprapur. Merck.
A partir de estos ácidos comerciales se preparan disoluciones diluidas de concentraciones adecuadas, según los requerimientos de los diferentes métodos.
- Peróxido de hidrógeno 30% (p/v), para análisis. Panreac.
- Para la preparación de todas las disoluciones se utiliza agua ultrapura obtenida de un sistema Milli-Q (Millipore) de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ de resistividad específica.

1.3.- OBSERVACIONES

■ Limpieza del material

El procedimiento de limpieza del material de laboratorio empleado en todos los análisis químicos es de gran importancia para reducir, en lo posible, la contaminación de las muestras.

Especial énfasis debe hacerse en esta cuestión cuando utilizamos técnicas de gran sensibilidad, como es el caso de la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotrémica.

Todo el *material de vidrio o plástico*, que se emplea en la presente memoria, se lava apropiadamente con detergente y se aclara con abundante agua de grifo. A continuación se enjuaga, al menos tres veces, con agua milli-Q. El material así lavado sólo puede emplearse para los análisis que se realizan por espectroscopía de absorción atómica de llama.

Seguidamente, se deja el material en remojo durante 24-48 h en un baño con ácido nítrico al 10% (tapado para evitar su contaminación). En el caso de botellas, matraces, etc. se llenan con esta disolución. Transcurrido este tiempo, se enjuagan al menos tres veces con agua milli-Q.

Una vez limpios, se guardan convenientemente para evitar la potencial contaminación del ambiente del laboratorio.

Se recogen en la bibliografía diversas recomendaciones para el lavado de los *reactores de digestión* empleados en los métodos de extracción con microondas. Estos reactores están fabricados con teflón. Se admite, en general, que los diferentes tipos de este material tienen distinto comportamiento en cuanto a la adsorción de trazas de metales. Algunos de ellos pueden encriptar metales aunque esta particularidad también depende del sistema de lavado (DUNEMANN *et al.*, 1992).

HEWITT *et al.* (1990) y SOTO *et al.* (1993) recomiendan lavar los reactores después de cada digestión con agua milli-Q, someterlos a un programa en el horno de microondas conteniendo ácido nítrico y, una vez enfriadas y abiertas, se vuelven a lavar con agua ultrapura.

Sin embargo, NIEUWENHUIZE *et al.* (1991) las someten al mismo tratamiento de lavado que el material de vidrio, y VIDAL (1990) afirma que es suficiente lavar las bombas con agua milli-Q después de cada uso.

Para seleccionar el sistema de lavado más correcto, se prepara una serie de blancos de la siguiente manera: blancos preparados en reactores lavados sólo con agua milli-Q después de usarlos con muestras, y blancos digeridos en reactores sometidos a un proceso de lavado en microondas. Los resultados obtenidos no indicaron diferencias significativas entre los valores de ambos blancos para todos los elementos bajo estudio.

El procedimiento de lavado de los reactores de teflón es el siguiente: se enjuagan con abundante agua de grifo, se frotan suavemente con una esponja para eliminar posibles restos de muestra y, por último, se enjuagan tres o cuatro veces con agua milli-Q. Es muy importante no rayar el interior del reactor, ya que ésto favorecería la contaminación de una muestra a otra.

Después de haber utilizado las bombas en cinco o seis digestiones, se procede a un lavado más enérgico, para evitar efectos de memoria. Se colocan en el reactor 5 mL de HNO_3 (1:1) y se somete al siguiente programa en el horno de microondas: 2 min a 300 W y 2 min a 600 W. Se dejan enfriar, se abren y enjuagan tres o cuatro veces con agua milli-Q.

■ Blancos

En muchas determinaciones se debe realizar una corrección para la concentración de fondo o valor del *blanco*.

Los métodos que se emplean en este trabajo implican dos tipos de correcciones. La primera es el *blanco de reactivos*, el cual es una disolución acuosa que preparamos con la misma concentración de reactivos que los patrones utilizados en la calibración. Su valor de absorbancia forma parte de la curva de calibración.

El otro tipo es el *blanco de método, de tratamiento o de muestras*, cuyo valor viene dado fundamentalmente por los ácidos o reactivos de la digestión, papel de filtro, etc. En cada grupo de, aproximadamente, 5-10 muestras se introduce un *blanco de método* y se somete a todo el procedimiento de digestión. En los cálculos, el valor medio de este blanco se le sustrae a las lecturas de las muestras.

2.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS PARA EL ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

2.1.- VEGETACIÓN

Las muestras de vegetación se deben someter a ciertas manipulaciones antes del análisis propiamente dicho, teniendo por finalidad el conseguir una muestra lo más homogénea posible.

Las principales etapas que constituyen este tratamiento son: lavado, secado, molienda y tamizado.

★ Lavado

En el caso de muestras de vegetación la primera cuestión que se plantea es si existe necesidad o no de limpiar las muestras antes del análisis (SANSONI, 1987).

MARKERT (1992) indica que la finalidad del estudio que se realiza va a determinar si las muestras se deben lavar o no. Así, en estudios encaminados a calcular la ingesta total de ciertos elementos por animales, una descontaminación de la superficie de las muestras de vegetación sería inconveniente ya que no representaría las condiciones reales en que el animal ingiere el alimento. Por el contrario, si nos interesa estudiar la transferencia de elementos químicos del suelo a la planta tendremos que lavarlas previamente para evitar errores en los resultados finales.

La limpieza del material vegetal puede consistir en una etapa puramente mecánica (esponjas secas o húmedas, agitación o por chorro de aire) o en un proceso propiamente de lavado (ALLEN, 1989).

Normalmente se suelen lavar las muestras, aunque esta operación conlleva una serie de problemas tales como la destrucción de la estructura de la planta o la lixiviación de elementos químicos y sustancias biológicas.

En la bibliografía se recoge una gran diversidad de disoluciones de lavado e incluso la posibilidad de utilizar un baño de ultrasonidos. KRIVAN *et al.* (1986) realizan

el lavado con agitación de la muestra en cloroformo y enjuagándolas posteriormente dos veces con agua destilada.; LÓPEZ *et al.* (1990) aconsejan una disolución 0.1-0.3% de Teepol u otro detergente no iónico, pero para la determinación de micronutrientes emplean una disolución de HCl 0.1 N; WIERSMA *et al.* (1986) lavan las muestras sólo con agua destilada mientras que WARD *et al.* (1977), JONES *et al.* (1984) y TUMI *et al.* (1990) emplean agua de grifo con agitación suave y posterior enjuague con agua destilada.

En el presente trabajo se analizan dos tipos de material vegetal: *Brassica olerácea* L. (variedad *viridis*; berza o col común) y *Lactuca sativa* L. (lechuga). La primera de ellas, ampliamente cultivada en Galicia en pequeñas parcelas particulares, se destina tanto al consumo humano como animal. Por este motivo, dividimos estas muestras en dos fracciones para su análisis: una sin lavar y otra lavada, para reproducir las condiciones en que son ingeridas tanto por los animales como por el hombre, y al mismo tiempo estudiar la posible influencia de la deposición atmosférica de contaminantes.

En cuanto a las muestras de *lechuga*, se someten a un proceso de limpieza antes de su análisis, no considerando necesario el separar una fracción sin lavar puesto que este tipo de especie vegetal se destina exclusivamente al consumo humano.

El proceso de limpieza al que se someten las muestras se esquematiza de la siguiente manera:

- Las muestras, una vez en el laboratorio, se dividen en dos fracciones (sólo en el caso de la *Brassica olerácea* L.). A una de ellas únicamente se le retiran los elementos sólidos adheridos en su superficie, tales como insectos, restos de suelo, etc. (*limpieza*).
- La otra fracción (o fracción única para el caso de la *Lactuca sativa* L.) se somete al *proceso de lavado*: primeramente se tratan con abundante agua de grifo frotando suavemente su superficie con una esponja y a continuación se enjuagan tres veces con agua milli-Q. Esta operación se intenta hacer en el menor tiempo posible para evitar alteraciones significativas en la muestra.

Inmediatamente después de realizar la limpieza de las muestras se extienden en bandejas para proceder a su secado, tal como se describe a continuación.

★ Secado

Cuando no se requiere la determinación de compuestos lábiles es necesario secar las muestras de material vegetal, ya que esto es conveniente para su almacenamiento y además porque con una subsecuente pulverización obtenemos una muestra homogénea adecuada para el análisis.

En la bibliografía no se recomiendan temperaturas o tiempos ideales de secado, ya que esta operación va casi siempre acompañada por la ligera pérdida de constituyentes volátiles y cambios químicos en la muestra.

Por ello, la elección de las condiciones del secado dependerán del objetivo de la investigación que se realiza. En general, existen autores que prefieren emplear bajas temperaturas (35-40°C) durante un tiempo prolongado (WARD, 1990a), mientras que otros (JONES *et al.*, 1984; WIERSMA *et al.*, 1986) eligen un secado rápido a altas temperaturas (80-105°C). Otro sistema de secado, la liofilización, cada vez es más empleado (QUEVAUVILLER *et al.*, 1994). En cuanto al secado al aire, no se recomienda ya que este tipo de muestra presenta un elevado contenido de humedad (ALLEN, 1989).

Numerosos autores, tales como ALBERICI *et al.* (1989), CARY *et al.* (1990), ROCA *et al.* (1991), LUCENA *et al.* (1992), etc., emplean temperaturas moderadas de secado que oscilan entre 60° y 70°C durante tiempos que van de 24 a 68 horas.

En el presente trabajo desecamos las hojas extendiéndolas en bandejas, inmediatamente después de limpiarlas, y las introducimos en la estufa a 60° durante el tiempo necesario para alcanzar peso constante (entre 24-48 horas).

★ Molienda

Después de secar las muestras es necesario molerlas para facilitar el proceso de análisis, pero sobre todo para lograr una buena homogenización y, por tanto, unas muestras representativas.

ALLEN (1989) señala que el grado de pulverización es muy importante, y va a depender del peso de muestra necesario para el análisis y de la necesidad de que esta cantidad sea representativa de la totalidad de la muestra. Existe una gran diversidad

de opiniones sobre la óptima relación entre el tamaño de partícula y el mínimo peso de muestra, en general, se puede recomendar un pulverizado que pase a través de un tamiz de 0.5 mm de luz de malla.

Existen diversos tipos de molinillos para pulverizar la muestra. JACKSON *et al.* (1990) utilizan un triturador de bolas, KABATA-PENDIAS *et al.* (1991) emplean un molinillo de vidrio con aspas de acero inoxidable al igual que BOON *et al.* (1992), mientras que BURGUERA *et al.* (1992) usan un molinillo casero y un triturador de bolas de ágata.

En este estudio la trituración de las muestras se lleva a cabo utilizando un molinillo casero de plástico a excepción de la hélice de acero inoxidable, en el cual se muele el material seco durante 10-15 minutos, agitando simultáneamente para evitar un fraccionamiento de las partículas en el molinillo (ALLEN, 1989).

★ Tamizado

El tamizado de la muestra pulverizada es aconsejable con el fin de conseguir una mayor homogeneidad de la misma.

Como se ha indicado, no existe un criterio fijo o establecido para la selección del tamaño de partícula de la muestra, ya que depende de ciertos factores, aunque se suele recomendar un tamiz de 0.5 mm de luz de malla. También hay autores que no consideran necesario el tamizado de la muestra después de su pulverización (LUCENA *et al.*, 1992).

CARY (1985) utiliza un tamiz de 1.5 mm de luz de malla y a continuación las vuelven a tamizar con uno de 0.5 mm de luz de malla, KABATA-PENDIAS *et al.* (1991) prefieren un único tamizado a través de un tamiz de 1.5 mm de luz de malla, BURGUERA *et al.* (1992) sólo eligen las partículas inferiores a 100 μm y BOON *et al.* (1992) pasan la muestra a través de un tamiz de 0.8 mm de luz de malla.

La secuencia de tamizado que se ha establecido para las muestras es la siguiente:

- Después de pulverizar las muestras secas en estufa (60°C), se pasan a través

de un tamiz de 1 mm de luz de malla.

- A continuación se utiliza otro tamiz de 0.2 mm de luz de malla, siendo esta fracción la utilizada para el análisis del contenido metálico de las muestras.

Para eliminar el exceso de humedad que pueden adquirir las muestras durante las operaciones de pulverización y tamizado, se someten a una nueva desecación durante 24 horas a 60°C. Se dejan enfriar en un desecador y se guardan en frascos de plástico adecuadamente lavados y etiquetados.

Debemos tener en cuenta la posible contaminación de las muestras durante todas estas operaciones, por lo que se debe controlar que los materiales empleados no aporten elementos metálicos a las mismas, al igual que limpiar apropiadamente todo el material entre muestra y muestra.

2.2.- SUELOS

A continuación se describen los pretratamientos requeridos por las muestras de suelo que van a ser sometidas a análisis fisicoquímicos.

★ Secado

En la bibliografía se recogen distintas temperaturas y tiempos, dependiendo su elección del objetivo de la investigación.

GRIMSHAW (1989) indica que, en general, existen dos tipos de secado. Un secado rápido a altas temperaturas (110°C) el cual puede provocar cambios irreversibles en la estructura de la matriz y en la fracción orgánica del suelo, al igual que pérdidas de metales volátiles. Un secado largo a una baja temperatura puede promover cambios enzimáticos y biológicos en la fracción orgánica.

Técnicas especiales de secado, como la liofilización (secado por congelación a vacío), están teniendo gran aceptación en la actualidad.

Cuando se realiza el secado a temperatura ambiente (*al aire*) se requiere mucho tiempo para alcanzar el secado total, pero, no obstante, se emplea frecuentemente (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1991; FRANCEK, 1992; DAVIS, *et al.*, 1992).

VAN LOON (1980) considera 100°C como una temperatura adecuada cuando se pretenden analizar metales con la excepción del mercurio, recomendando en este caso disminuir la temperatura a 75°C.

Las temperaturas más empleadas en la bibliografía oscilan entre 105-110°C (JONES *et al.*, 1984; DUMONTET *et al.*, 1992) y 60-80°C (WARD *et al.*, 1977; MOON *et al.*, 1991; LUCENA *et al.*, 1992; PIRON-FRENET *et al.*, 1994).

En el presente trabajo, el secado de las muestras de suelo se realiza en dos etapas:

- Inmediatamente después de ser recogidas, se dejan *secar al aire* (24 horas) extendidas en bandejas (con un espesor no superior a 2 cm) y disgregando los terrones existentes, seguidamente se tamizan con un tamiz de luz de malla de 2 mm. Se toman distintas alícuotas de suelo (fracción < 2 mm) para efectuar la determinación del contenido de humedad, pH y materia orgánica.
- A continuación se *secan a 60°C* en una estufa de desecación durante un tiempo que oscila entre 24-48 horas, hasta alcanzar un peso constante. Eligiendo esta temperatura para prevenir posibles pérdidas de elementos y disminuir la formación de agregados difíciles de deshacer.

★ Tamizado

En primer lugar se deben eliminar las piedras, gravas, raíces y otros fragmentos que pueden estar presentes en las muestras a tratar, lo cual se realiza pasando la muestra, secada al aire, por un tamiz de 2 mm de luz de malla. GRIMSHAW (1989) señala que este tamaño de tamiz ha sido adoptado como un estándar internacional ya que el suelo que pasa a su través contiene la casi totalidad de la fracción nutricionalmente importante.

Aunque la fracción < 2 mm es adecuada para una gran cantidad de análisis,

no es apropiada para pequeños pesos de muestra (500-100 mg) que normalmente se necesitan para las digestiones ácidas, ya que estas cantidades tienden a no ser representativas de la totalidad de la muestra, si no se prepara un material más fino y homogéneo. Está demostrada la necesidad de una fina pulverización si se quieren evitar errores de representatividad. Normalmente se recomiendan utilizar tamices con una luz de malla entre 150 y 250 μm (ROWLAND *et al.*, 1985).

Se establece, en el presente estudio, la siguiente secuencia de tamizado:

- Tal como se ha indicado en el apartado de *secado*, la muestra seca al aire se pasa a través de un *tamiz de luz de malla de 2 mm*. Esta fracción se denomina tierra fina seca al aire (M.A.P.A., 1986).
- La muestra así tamizada, y una vez seca (en estufa a 60°C), se machaca suavemente en un mortero de porcelana para romper los agregados de suelo, y facilitar su tamizado posterior.
- A continuación se tamiza con un *tamiz de luz de malla de 1 mm*, para reducir las partículas de mayor tamaño y poder tamizarla finalmente, de una manera más fácil, a través de un *tamiz de luz de malla de 200 μm* .
- Las muestras, con un tamaño de partícula < 200 μm , se introducen de nuevo en la estufa a 60°C durante unas horas para eliminar la posible humedad que pudieron absorber durante su manipulación, dejándolas enfriar en un desecador y se guardan en frascos de plástico de boca ancha adecuadamente lavados y etiquetados. Esta fracción es la utilizada en el estudio de la extracción de elementos metálicos que se presenta seguidamente en esta memoria.

La contaminación durante la etapa de pulverización y tamizado es difícil de evitar, aunque el problema suele ser menos serio en el caso de suelos que en el de vegetación. Los materiales de tungsteno y ágata son, probablemente, los que producen una menor contaminación de la muestra, aunque los fabricados con aceros duros son aceptables para muchos propósitos. En este estudio se han utilizado tamices de acero inoxidable y de nylon.

Es importante tener en cuenta la contaminación entre muestras, la cual se

minimiza mediante una adecuada limpieza del material durante su uso.

Tanto para el caso de las muestras de vegetación como para los suelos, se pueden producir fraccionamientos de las partículas durante el almacenamiento hasta su análisis, por lo que los recipientes se agitan con las muestras vigorosamente, durante varios minutos, antes de extraer las submuestras a analizar.

3.- DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS GENERALES

3.1.- VEGETACIÓN

3.1.1.- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

El método generalmente usado para la determinación del *contenido de humedad* en materiales vegetales es la medida de la pérdida de peso que experimenta la muestra al secarla a una temperatura de 105°C (ALLEN, 1989). Este método presenta algunos inconvenientes, principalmente el debido a que existen moléculas de agua atrapadas entre enlaces del tejido vegetal que sólo se pueden eliminar a temperaturas más elevadas, pero estos inconvenientes son poco significativos comparándolos con la complejidad que entrañan otros métodos empleados con este fin.

Para determinar el *contenido de humedad* de las muestras se reserva una fracción de las mismas (material fresco), de aproximadamente 10.00 g. Esta fracción se trocea con una tijera, se coloca en un recipiente previamente tarado y se pesa. A continuación se deja en la estufa a 105°C durante 24 horas (hasta peso constante), después de lo cual se enfría en un desecador y se pesa nuevamente.

Con estos datos se calcula el *contenido de humedad* en el material vegetal haciendo uso de la siguiente relación:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{P - P'}{P} \cdot 100$$

donde: P es el peso de la muestra original húmeda (en g) y P' es el peso de la muestra secada a 105°C (en g).

3.1.2.- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO MINERAL TOTAL

Frecuentemente se requiere la determinación del contenido total de cenizas para plantas y materiales similares. Este término de cenizas se refiere al residuo que queda después de calcinar la muestra secada en estufa, y es una medida del *contenido mineral total* (C.M.T.).

ALLEN (1989) destaca la importancia de elegir una temperatura adecuada, ya que temperaturas muy elevadas pueden ocasionar pérdidas mientras que temperaturas bajas o tiempos cortos pueden ser insuficientes, recomendando la calcinación a 550°C.

Se realiza la determinación del **contenido mineral total** colocando la muestra secada a 105°C (es decir, la empleada para la determinación de la humedad) en un crisol de porcelana previamente tarado y se anota el peso total. Se introduce en el horno mufla frío aumentando la temperatura progresivamente hasta alcanzar los 550°C. Después de 4-6 horas se retiran y dejan enfriar en el desecador, para pesarlos a continuación.

El cálculo del *contenido mineral total (%)* se efectúa de la siguiente manera:

$$C.M.T. (\%) = \frac{\text{Peso cenizas (g)}}{\text{Peso seco en estufa (g)}} \cdot 100$$

3.2.- SUELOS

3.2.1.- DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE HUMEDAD

El contenido de humedad del suelo no puede considerarse como una característica descriptiva del suelo ya que su magnitud depende en gran medida de las condiciones meteorológicas bajo las que se ha extraído la muestra. La utilidad de esta medida quedará, por lo tanto, reducida a la obtención de una base en peso independiente de variables externas tan cambiables como la meteorología que permita la corrección de las concentraciones de contaminantes (GRIMSHAW, 1989).

En la actualidad, puede considerarse que existe un único protocolo para la medida del contenido de humedad: *el secado a 105°C*, el cual es el recogido por diversas normativas: ISO/DIS 11465 y ASTM D2974-87.

Por convenio, se define el contenido de humedad en base al peso seco como la masa de agua que pierde el suelo cuando éste es sometido a un proceso de secado a 105°C hasta alcanzar peso constante (M.A.P.A., 1986).

En cuanto al tiempo necesario para alcanzar peso constante depende del tipo de estufa que se use, del tamaño y profundidad de la muestra y del tipo de suelo. También, se recomienda tomar un peso de muestra inicial de, al menos, 20-25 g.

Para la determinación del **contenido de humedad** se pesan 20.00 g de muestra seca al aire (< 2 mm) en un recipiente adecuado, previamente tarado, y permanece en la estufa a 105°C durante 24 horas (hasta peso constante). Transcurrido este tiempo, se enfrían en un desecador y se pesan de nuevo. Se calcula el porcentaje de humedad mediante la expresión indicada anteriormente.

3.3.2.- DETERMINACIÓN DE LA MATERIA ORGÁNICA

La materia orgánica desempeña un importante papel en la retención de los cationes en el suelo debido a su contribución a la capacidad de intercambio catiónico y a su capacidad para complejar metales. Junto con los minerales de la arcilla y los óxidos e hidróxidos metálicos, las superficies internas y externas de los componentes de la materia orgánica del suelo, fundamentalmente de la fracción húmica, constituyen un grupo de superficies sólidas de gran relevancia en los mecanismos de adsorción y complejación que tienen lugar en el suelo. Es por esta razón que el conocimiento del contenido de materia orgánica resulta de gran interés en el estudio de los procesos que tienen lugar en este medio cuando se produce una situación de contaminación (LABAUVE *et al.*, 1988).

Los enlaces entre metales pesados y materia orgánica pueden considerarse como un intercambio entre protones y cationes metálicos. Sin embargo, el alto grado de selectividad que muestra la materia orgánica hacia determinados elementos sugiere una coordinación directa mediante la formación de complejos de esfera interna (adsorción específica) con los grupos funcionales existentes (WILD, 1993).

La desorción de metales de la materia orgánica de los suelos no es un proceso suficientemente conocido. Los datos cinéticos de que se dispone parecen indicar que aquellos metales que se adsorben más fuertemente a la materia orgánica (por ej. Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2}), son los adsorbidos más rápidamente y los desorbidos a menor velocidad (LÓPEZ *et al.*, 1990).

La materia orgánica es uno de los parámetros descriptivos del suelo que, junto con el pH, la fracción inferior a 2 μm , potencial redox, etc., se considera de mayor interés en la interpretación de los resultados analíticos.

El contenido de materia orgánica en muestras de suelo puede ser determinado por aplicación de dos tipos de metodologías:

- *pérdida por calcinación*: en este caso el contenido de materia orgánica se calcula a través de la pérdida de peso que experimenta la muestra de suelo cuando es sometida a una temperatura a la que la materia orgánica se calcina.
- *a partir del contenido de carbono orgánico total*: este tipo de métodos permite la determinación por oxidación del contenido de carbono orgánico total. Este parámetro puede transformarse en el contenido de materia orgánica por aplicación de un factor de corrección. A su vez, pueden ser por vía seca o por vía húmeda.

En este trabajo, se realiza la **determinación de la materia orgánica mediante la pérdida por calcinación (loss on ignition, LOI.)**, criterio recogido en la norma ASTM D2974-87 y empleado por diversos autores (SIMS *et al.*, 1991; REAL *et al.*, 1994). Se toman entre 5-10g de suelo seco en estufa (<2mm) y se calienta a 450°C en horno mufla durante aproximadamente 6 horas (hasta peso constante), calculando el porcentaje de materia orgánica de la siguiente manera:

$$L.O.I. \approx \% \text{ Materia Orgánica} = \frac{P - C}{P} \cdot 100$$

siendo *P* el peso de muestra seca en estufa y *C* el peso de la muestra calcinada.

El procedimiento de calcinación es simple y fácilmente adaptable al trabajo de rutina, siempre y cuando la naturaleza del suelo a analizar sea conocida y no requiera de la aplicación de factores de corrección. Sin embargo, debido a que éste no suele ser el caso, su utilización rutinaria queda restringida a aquellas situaciones en las que sólo se requiera del conocimiento aproximado del contenido de materia orgánica, considerándolo suficiente en este caso (GRIMSHAW, 1989).

3.2.3.- DETERMINACIÓN DEL pH

Uno de los ensayos fundamentales en la investigación de la contaminación del suelo, es la determinación del pH, debido a la gran influencia que este parámetro ejerce sobre la movilidad de los compuestos tóxicos y la capacidad del suelo para retenerlos.

El pH juega un papel decisivo en la especiación de todos aquellos metales que aparecen en el suelo, general o exclusivamente, en forma de aniones. En este grupo de elementos se incluyen: arsénico, boro, molibdeno, antimonio, selenio y telurio. En el caso de los metales pesados cuyas especies en el suelo son únicamente catiónicas, el pH hace ver su influencia de una forma decisiva sobre procesos tan importantes como la formación de hidroxocomplejos, la adsorción sobre partículas sólidas o la precipitación de hidróxidos y carbonatos. Por todo ello, el pH constituye un factor determinante de la movilidad de las sustancias contaminantes en el suelo. Así, pH ácidos aumentan la movilidad de elementos como el aluminio, cobre, hierro, zinc, manganeso, cobalto y boro, entre otros, facilitando su pérdida por lixiviación y su asimilación por los vegetales. Por el contrario, pH básicos contribuyen a la movilización del molibdeno y el selenio, elementos que se mantienen prácticamente inmovilizados a pH ácido (LABAUVE *et al.*, 1988; WILD, 1993).

El pH puede considerarse, en consecuencia, como uno de los parámetros fisicoquímicos del suelo más relevante en el ámbito de la investigación de los suelos contaminados debido a la información que su conocimiento aporta a la interpretación de los resultados de dicha investigación. El riesgo de dispersión de los contaminantes, y en consecuencia, la magnitud de la exposición a los mismos, será función del valor de este parámetro junto con otros, como la materia orgánica (IHOBE, 1994).

El pH viene determinado por la medida del potencial eléctrico que se crea en la membrana de vidrio de un electrodo, como consecuencia de la diferente actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de esta membrana. Debido a la naturaleza sólida de la matriz de suelo, se definirá el pH del mismo como el medido potenciométricamente en la suspensión obtenida por agitación del suelo bien con agua o bien con una solución salina.

Para la preparación de la suspensión de suelo se utilizan habitualmente tres tipos de disoluciones: agua desionizada (pH-H₂O), cloruro cálcico (pH-CaCl₂) y

cloruro potásico (pH-KCl) (ALLOWAY *et al.*, 1990; HE *et al.*, 1993). La fase líquida empleada para la suspensión de las partículas de suelo, influye sobre el equilibrio químico del suelo y por lo tanto sobre la medida del pH. GRIMSHAW (1989) señala que en estudios ecológicos se suele utilizar la suspensión en agua, mientras que en el caso de suelos agrícolas se recomienda el CaCl_2 .

Una segunda variable a tener en cuenta en la medida del pH es la relación suelo/disolución. Tradicionalmente se han empleado tres proporciones diferentes: pasta saturada, 1/2.5 y 1/5. Si bien es la medida en pasta saturada la que proporciona los datos más ajustados a la realidad, no se recomienda su utilización dado el grado de subjetividad que se introduce en la preparación de la pasta. Tanto la proporción 1/2.5 como 1/5 son ampliamente utilizadas. Se ha demostrado que aunque la relación suelo:disolución es importante, no es crítica (LOTTI *et al.*, 1986).

El tiempo de agitación y de decantación es variable, pero en cualquier caso, es necesario asegurar que el suelo en suspensión haya alcanzado el equilibrio químico con la fase líquida cuando se realice la lectura del pH.

Existen diferentes normas relativas a la determinación del pH en muestras de suelo: ISO/DIS 10390, EPA 9045, AFNOR X 31-103, etc.

En la presente memoria se optó por **determinar el pH** en la fracción de suelo inferior a 2 mm, pesando 10 g de muestra a los que se le añadieron 25 mL de agua destilada. Se agita durante 5-10 min y se introduce el electrodo en la mezcla, se deja reposar la suspensión durante aproximadamente 30 min, después de lo cual se realiza la lectura del pH. Esta metodología es la recogida en los Métodos Oficiales de Análisis del M.A.P.A (1986) y por la Sociedad Internacional de Ciencia del Suelo (GUTIÁN *et al.*, 1976) .

★ Resumen

En el siguiente esquema se resumen las operaciones previas a que se someten las muestras de vegetación y de suelos, con el fin de prepararlas para el análisis posterior de su contenido metálico.

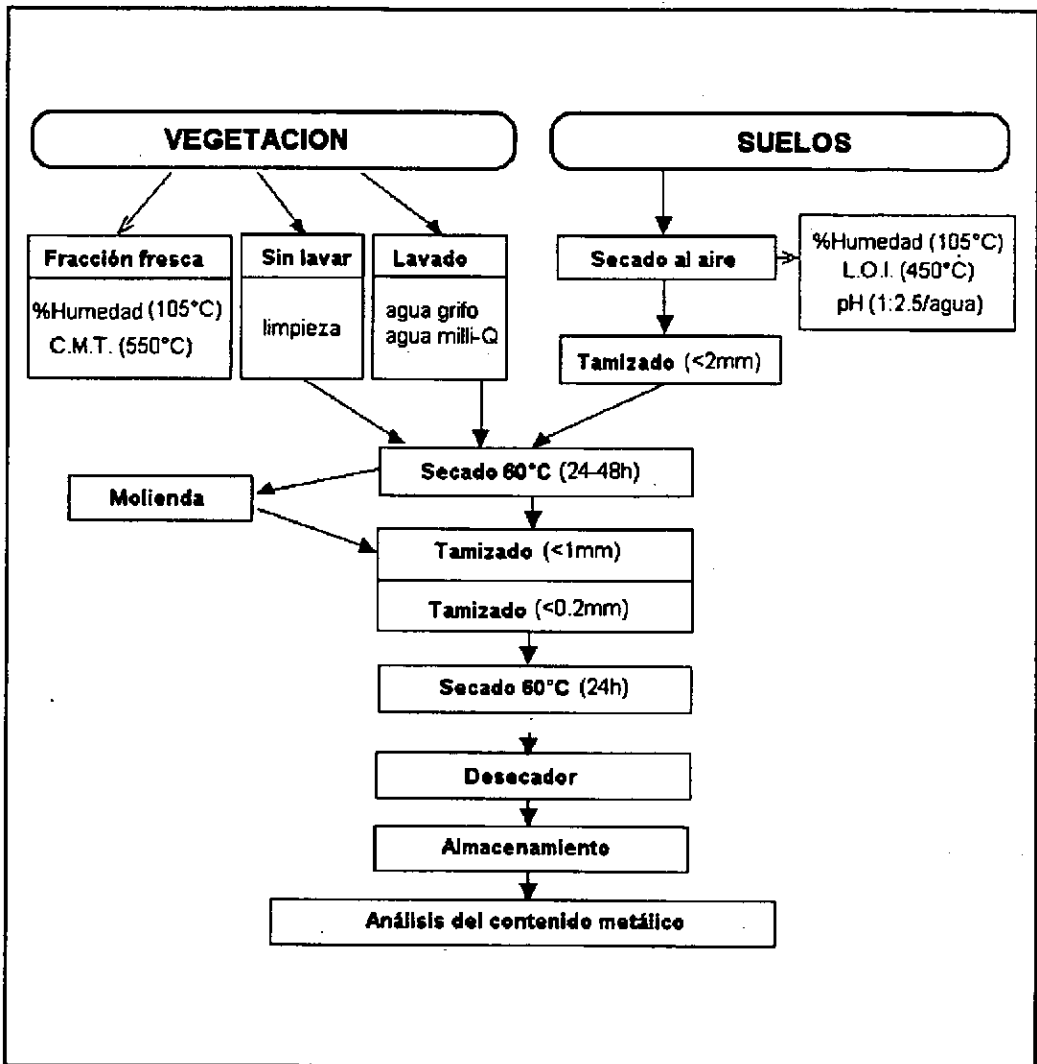


FIGURA 1.- Esquema de la preparación de las muestras de vegetación y suelos

4.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE METALES PESADOS

En el procedimiento de determinación del contenido de metales pesados en muestras de vegetación y suelos se distinguen claramente dos etapas que han de ser consideradas de forma independiente.

Las técnicas de medida, de aplicación generalizada en el campo del estudio de la contaminación de estas matrices medioambientales (suelos y vegetación), exigen la utilización de muestras en fase líquida, por lo que, junto a la estandarización de estas técnicas, adquieren una gran importancia los métodos de extracción de los metales de las muestras bajo estudio. Esta fase del análisis definirá la fracción metálica que se solubiliza y que se cuantificará posteriormente, siendo la etapa limitante del proceso.

En función de estas consideraciones hemos separado ambas partes del proceso, abordando en este capítulo los métodos de extracción de metales pesados, y en el siguiente el estudio de la determinación analítica de los mismos.

El principal objetivo de la digestión de las muestras consiste en: disolver la muestra, destruir la matriz orgánica y separar el analito de los componentes de la matriz (DUNEMANN *et al.*, 1992).

Existe una gran variedad de métodos para la puesta en disolución de los metales pesados presentes en las muestras a analizar. En el presente estudio se dividen en tres grandes bloques: *clásicos*, *por sonicación* y *por microondas*, ya que constituyen las distintas técnicas de digestión que se han ensayado para la extracción de los metales, en función de los recursos materiales que se han ido disponiendo a lo largo de la realización de esta investigación.

Es importante definir previamente el objetivo que se persigue en esta fase del análisis, ya que ella definirá la fracción metálica que se solubiliza y que será cuantificada posteriormente.

En el campo del análisis medioambiental no siempre es necesario llegar a una digestión completa de las muestras. La movilidad y biodisponibilidad de los elementos traza en los suelos no dependen solamente de su contenido total, sino que están determinadas principalmente por las formas químicas de estos metales (KABATA-PENDIAS

et al., 1992).

Para evaluar las especies químicas de los elementos traza en los suelos se utilizan frecuentemente procedimientos de extracción selectiva que, a pesar de sus limitaciones, muestran un gran interés por cuanto suministran información sobre el origen, modo de existencia, disponibilidad biológica fisicoquímica, movilización y transporte de los metales traza (GRAÑA *et al.*, 1991).

Por otra parte, las técnicas de especiación también son útiles para alcanzar un mejor entendimiento de las reacciones fundamentales que gobiernan el comportamiento de los elementos en el suelo.

Sin embargo, HEWITT *et al.* (1990) y URE (1990) señalan que cuando se realiza la digestión de muestras de suelo con ácido nítrico o mezclas de ácido nítrico-ácido clorhídrico, sin utilizar el ácido fluorhídrico, se consigue extraer los metales potencialmente disponibles a lixiviados naturales o procesos biológicos que tienen lugar en el suelo, ya que la preponderancia de los metales antropogénicos en el suelo está asociada a la fracción orgánica y a la superficie de las arcillas. Se considera a la fracción metálica así extraída como una fracción pseudo-total de los metales en el suelo.

Por este motivo, el objetivo de la investigación se centra en el estudio de del contenido pseudo-total de los metales en el suelo, el cual es un parámetro útil para la caracterización de la intensidad de la contaminación, tal como indican COTTENIE *et al.* (1984).

4.1.- MÉTODOS CLÁSICOS

4.1.1.- VEGETACIÓN

Los métodos clásicos empleados para la extracción de elementos metálicos de material vegetal se pueden dividir en dos grandes grupos: *por vía seca* y *por vía húmeda*.

Los métodos *por vía seca* (calcinación) implican la completa combustión de toda la materia orgánica (horno mufla) seguida de la disolución de los constituyentes minerales usando, generalmente, ácido clorhídrico (ALLEN, 1989). Sus principales ventajas consisten en que requieren poco volumen de reactivos, permiten mineralizar grandes cantidades de muestra, empleo de instrumentación simple y se necesita poca manipulación.

En la bibliografía se recogen distintas temperaturas de calcinación, que oscilan entre 450° y 550°C. Las pérdidas por volatilización son el principal problema de este método, especialmente para el arsénico, antimonio, cobre, plata, selenio, cromo, cadmio, zinc, plomo y mercurio. El alcance de estas pérdidas depende de la temperatura y tiempo empleados en el horno y, en algunos casos, de la forma de la combinación química del elemento en la muestra (CROSBY, 1977).

WARD (1990b) calcina la muestra a 480°C durante 12 horas, recogiendo el residuo en HNO₃ al 1%. KABATA-PENDIAS *et al.* (1991) tratan diferentes muestras de vegetales a 450°C (16 h) y posteriormente las disuelven en HCl (1:1), al igual que ALBERICI *et al.* (1989), mientras TUMI *et al.* (1990) reducen la calcinación a 4 horas. Wiersma *et al.* (1986), después de calcinar la muestra en estas condiciones, le añaden HNO₃ y calientan hasta obtener unas cenizas blancas, para su posterior redisolución en HCl 3M.

Los métodos *por vía húmeda* son ampliamente utilizados para la digestión de material vegetal, y se basan en la destrucción de la materia orgánica tratando la muestra con agentes oxidantes. Este tipo de métodos permite el tratamiento simultáneo de un elevado número de muestras y se desarrollan a bajas temperaturas, con lo que se reduce la posible pérdida de elementos volátiles (MILLER-IHLI, 1989). Pero en ellos no podemos emplear grandes cantidades de muestra, requieren una supervisión constante por parte del operador, el tiempo invertido en la operación puede ser grande y, si se trata de un sistema abierto, existe el riesgo de contaminación de la muestra y, además, la introducción de cantidades relativamente grandes de reactivos puede producir contaminaciones debidas a las impurezas de los mismos, lo que conlleva a valores altos de los blancos (CROSBY, 1977).

Los reactivos comúnmente empleados incluyen los ácidos nítrico, sulfúrico, clorhídrico y perclórico, y el peróxido de hidrógeno. Cada uno de ellos posee ventajas inherentes y los métodos recomendados frecuentemente usan uno o varios de estos

reactivos en combinación.

Las digestiones se pueden llevar a cabo utilizando cualquier fuente de calor, tales como placas calefactoras, baños de arena o digestores a reflujo. Los bloques de digestión son ampliamente usados en el análisis de plantas (PRASAD *et al.*, 1978). Estas digestiones se pueden realizar en recipientes abiertos o cerrados.

TARAZONA *et al.* (1980) tratan 3 g de muestra con una mezcla $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ (1:1) en frío durante una noche, la evaporan a sequedad, recogiendo el residuo con HCl 0.1N. GONZÁLEZ (1989) utiliza una mezcla 10:1 de $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, que calienta sobre una placa y repite el proceso con dos adiciones separadas de nítrico. DJINGOVA *et al.* (1991) digieren 1 g de muestra con 15 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$ durante toda la noche, a continuación la calientan en un baño de arena, para luego adicionarle 5 mL de $\text{HClO}_4(\text{c})$, evaporarla a 5 mL y finalmente llevarla a 40 mL con agua bidestilada.

El ácido perclórico proporciona un excelente medio oxidante pero, sin embargo, es inaceptable para muchos investigadores ya que su uso entraña el riesgo de explosiones violentas. Por este motivo, no se debe usar sólo, y las mezclas no se pueden evaporar a sequedad ya que incluso los percloratos inorgánicos son explosivos. Además, este ácido no se recomienda cuando la solución resultante se analiza por espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica (CROSBY, 1977).

HO y TAI (1988) extraen los elementos metálicos de muestras de hierba con HNO_3 4M durante 30 min a ebullición. FERRETI *et al.* (1993) dejan en reposo 12 h las muestras con $\text{HNO}_3(\text{c})$, a continuación calientan suavemente, añaden más ácido y calientan a 100°C hasta obtener una solución clara. JONES *et al.* (1991) utilizan 10 mL HCl-HNO_3 , en proporción 2:1. WASSERMAN *et al.* (1991) usan esta misma mezcla, pero realizan una extracción posterior del residuo obtenido con HF-HCl-HNO_3 . La mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ es empleada por GRATANI *et al.* (1992).

En el presente apartado se estudia la extracción de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn de muestras de *Brassica oleracea* L. (variedad *viridis*, berza o col común) mediante la aplicación de tres métodos de digestión *via seca*. Dado los bajos niveles en que pueden estar presentes algunos de estos elementos en este tipo de muestras, esta digestión es la que permite tratar una mayor cantidad de muestra. La determinación se realiza por espectrofotometría de absorción atómica de llama.

Los métodos ensayados se describen a continuación:

→ **Método A:** se pesan exactamente 5 g de muestra, preparada tal como se indicó en el apartado 2.1, se introduce en el horno mufla frío, aumentando la temperatura progresivamente hasta alcanzar 450°C, temperatura que se mantiene durante 24 h. Las cenizas se recogen en 5 mL de HCl(c), lenta y cuidadosamente, y se llevan a un baño de arena hasta sequedad. Se añaden a continuación 10 mL de HCl al 25%, se calienta y cuando comienza la ebullición se filtra en caliente (Whatman N°41) y enrasa con agua milli-Q a un volumen final de 25 mL (RODRÍGUEZ *et al.*, 1980).

→ **Método B:** se pesan 5 g de muestra seca y se calcina a 450°C durante 24 h. A continuación se disuelven las cenizas en 15 mL de HCl 2M, se filtra (Whatman N°41) y se lleva a un volumen final de 25 mL con la misma disolución. Diluciones posteriores se llevan a cabo cuando es necesario (WARD *et al.*, 1977).

→ **Método C:** 5 g de muestra, adecuadamente preparada para el análisis, se calcina en horno mufla a 430°C durante 24 h. Se le añaden lentamente 10 mL de HCl(c) a las cenizas y se evapora en baño de arena a sequedad. El residuo resultante se disuelve en 15 mL de HNO₃ 6N y se enrasa a 25 mL con agua milli-Q (BEAVINGTON, 1975).

Se estudia la exactitud y precisión de cada uno de estos métodos.

La *exactitud* se investiga mediante las recuperaciones analíticas. Para ello, se analiza una muestra de *berza* con objeto de conocer el contenido de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en la misma. A continuación, se toman seis alícuotas de dicha muestra, exactamente pesadas, y se les adiciona una cantidad de patrón, de cada uno de los elementos bajo estudio, que le aporte a la muestra una concentración aproximadamente igual a la encontrada en la misma, para cada metal.

Una vez sometidas a todo el procedimiento analítico, se analizan y con los datos obtenidos de concentración inicial, final y la concentración de elemento adicionado, se calcula el porcentaje de recuperación para cada elemento, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{[]_{\text{final}} - []_{\text{inicial}}}{[]_{\text{añadida}}} \cdot 100$$

En la Tabla I se recogen los porcentajes de recuperación medios obtenidos para cada elemento y método estudiado.

TABLA I.- Estudio de la recuperación analítica

Elemento	% Recuperación		
	METODO A	METODO B	METODO C
Cd	93	98	66
Cu	104	97	90
Ni	61	90	94
Pb	85	107	92
Zn	119	92	88

Se observa que para el *método A* los porcentajes de recuperación alcanzados para el Cd y Cu se encuentran dentro del intervalo óptimo del 90-110%, mientras que para el Ni y Pb son inferiores (sobre todo en el caso del Ni), y para el Zn se obtiene un valor próximo al 120%.

Para el *método B* se consiguen buenos resultados para todos los elementos considerados. Y para el *método C* todos los porcentajes de recuperación son óptimos, con la excepción del Cd, cuya recuperación analítica es muy baja.

KAPU *et al.* (1991) obtienen unas recuperaciones medias para el Cr, Cu, Fe, Pb y Zn del 96-97%, empleando igualmente un método de digestión vía seca para muestras de líquenes.

En cuanto a la *precisión* que permite alcanzar cada uno de estos métodos se determina analizando seis alícuotas de una muestra sometidas a cada uno de los procedimientos descritos. Y se evalúa mediante el cálculo del *coeficiente de variación*, el cual se expresa en tanto por ciento:

$$\% CV = \frac{x}{\sigma} \cdot 100$$

siendo x el valor medio para la serie y σ su desviación estándar.

Los coeficientes de variación obtenidos para cada método se recogen en la Tabla II.

TABLA II.- Estudio de la precisión

Elemento	% Coeficiente de Variación		
	METODO A	METODO B	METODO C
Cd	7.4	5.4	5.9
Cu	12.1	4.7	3.7
Ni	1.6	5.3	7.1
Pb	2.2	1.9	9.0
Zn	1.5	3.3	1.2

Todos los coeficientes de variación alcanzados están por debajo del 10%, salvo en el caso de Cu para el método A que es ligeramente superior (12%). El método B ofrece una buena precisión para todos los elementos estudiados, siendo para todos ellos inferior al 5%.

Teniendo en cuenta la exactitud y la precisión para cada uno de los métodos ensayados, el *método B* proporciona una buena recuperación analítica del Cd, Cu, Ni, Pb y Zn al analizar material vegetal, al igual que una pequeña dispersión de los resultados, es decir una óptima precisión. Por todo ello, será el método aplicado en el estudio que se presenta en el capítulo V.

4.1.2.- SUELOS

Los procedimientos de extracción de metales pesados en suelos se desarrollaron inicialmente en base a la experiencia adquirida al respecto en el campo del análisis de materiales geológicos. En este ámbito científico, se persigue la determinación de los contenidos totales en metales pesados por lo que se han utilizado tradicionalmente métodos de disgregación integral. Desde la disgregación total hasta la determinación de los contenidos biodisponibles de metales pesados, se utilizan en la práctica diferentes procedimientos de extracción, cuyo rendimiento abarca todo el intervalo de fracciones metálicas asociadas a los diversos componentes del suelo. Entre los métodos de extracción más comúnmente utilizados destacan los métodos de fusión, los métodos de digestión con mezclas de ácidos fuertes y las extracciones selectivas.

En el presente trabajo, tal como se ha indicado, el objetivo es la extracción de la fracción metálica pseudo-total, definida previamente, la cual proporciona información sobre la intensidad de la contaminación.

Los métodos de *fusión (por vía seca)* consisten, fundamentalmente, en la descomposición de los silicatos de la muestra mediante una fusión alcalina, comúnmente realizada con carbonato sódico (altas temperaturas, 900°-1200°C) o con hidróxido sódico (bajas temperaturas, 600°C). Las fusiones o disgregaciones con fundentes son métodos efectivos para disolver ciertos materiales resistentes, total o parcialmente, a los ataques ácidos (cromita, zircón). La aplicación de este tipo de procedimiento implica la disgregación total del material edáfico y en consecuencia, la posterior cuantificación proporcionará los contenidos totales de metales pesados en el suelo (GRIMSHAW, 1989).

Este método ha sido muy empleado, pero no se considera óptimo desde el punto de vista de la evaluación de la calidad del suelo, debido a que es capaz de disolver la fracción metálica asociada a la matriz silíceo (IHOBE, 1994).

En la actualidad, y sobre todo en el campo del análisis medioambiental, está mucho más extendido el empleo de digestiones con mezclas de ácidos fuertes (*por vía húmeda*). La mezcla de ácidos junto con las condiciones experimentales del método habrán de ser cuidadosamente seleccionadas en función del objetivo de la investigación.

El método de digestión es muy superior al de calcinación (*fusión*), en primer lugar porque aquél se verifica en un medio ácido en el seno de una disolución, y la temperatura, por tanto, no puede exceder del punto de ebullición de la mezcla usada, evitando el peligro de pérdidas de algunos elementos volátiles; tampoco es posible la reacción de los elementos de la muestra con las paredes de crisoles y navetas, ni la reacción entre sí de elementos de las cenizas de la propia muestra, y se evita la fácil contaminación en los hornos de mufla. Frente a estas claras ventajas, la digestión vía húmeda tiene algunos inconvenientes, tales como: el consumo de tiempo y de reactivos, y la abundante producción de vapores ácidos (ABRISQUETA *et al.*, 1969).

Cinco ácidos minerales (HF, HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl), sólo o en combinación, son ampliamente utilizados para la extracción simultánea de un elevado número de metales en suelos. El HF es muy eficaz para romper los enlaces de los

silicatos más comunes, siendo un reactivo peligroso que requiere un manejo cuidadoso. El HClO_4 es un agente oxidante muy eficaz pero es particularmente peligroso, sobre todo cuando se trabaja con muestras que poseen un elevado contenido en materia orgánica, presentando el riesgo de explosión. Los procedimientos basados en digestiones con H_2SO_4 suelen dar resultados bajos para el plomo debido a que precipita el sulfato de plomo. Los métodos de digestión que usan HCl , HNO_3 o agua regia (HCl-HNO_3 3:1) no presentan los peligros y problemas que entrañan los otros ácidos citados (BERROW *et al.*, 1983).

Este tipo de digestiones se puede llevar a cabo en recipientes abiertos o cerrados. Estos últimos ofrecen numerosas ventajas en cuanto a la reducción de la contaminación de la muestra, pérdida de elementos volátiles, etc. También se recogen en la bibliografía diversas técnicas de digestión que, basadas en distintos principios y validadas adecuadamente, conducen a resultados satisfactorios. Las más utilizadas son los digestores a reflujo, digestores de bloque y de microondas.

CALVET *et al.* (1990) extraen los contenidos totales de metales empleando la mezcla HF-HClO_4 y también la formada por HF-HCl . WARD (1990a) combina el HF con el HNO_3 , al igual que GRATANI *et al.* (1992). El HF es un ácido capaz de solubilizar los elementos enlazados a los silicatos de las muestras, y por consiguiente permite la extracción del contenido total de los mismos. Sin embargo, este no es nuestro objetivo, tal como ya lo hemos indicado, no considerando necesario el empleo de HF en nuestra investigación.

BUCHAUER (1973) digiere las muestras de suelo en placa calefactora con HClO_4 . BOLUDA *et al.* (1988) y MARIÑO *et al.* (1992) determinan los contenidos metálicos por ataque del suelo con $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ y posterior solubilización con HCl (1:4) en caliente, mientras que CALA *et al.* (1989) utilizan la misma mezcla pero realizan la disolución del residuo con HNO_3 .

SOLOMON *et al.* (1976) extraen Pb y Cd de muestras de suelo y polvo con HNO_3 8N a 180°C durante 4 h, al igual que DE KONING (1974) y HOPKE (1980). COTTENIE *et al.* (1984) digieren 1 g de muestra con 12 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$ en reactores cerrados a 150°C 3 h, y también ensayan diversas mezclas de ácidos en recipientes abiertos ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, agua regia, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-HClO}_4$ y agua regia- HF).

AL-SALEH *et al.* (1994) digieren 0.1 g de muestra con 10 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$ a

100°C en placa calefactora (2 h), dejan enfriar, y a continuación le adicionan 3 mL de H_2O_2 30% calentando la mezcla 1 h. HOLMGREM *et al.* (1993) utilizan HNO_3 y bombas Parr, calentando la muestra 15 h a 150°C.

El método de digestión establecido por la EPA (1986) para la extracción de un gran número de elementos (EPA SW 846 Método 3050) de muestras de suelos, sedimentos y residuos sólidos se lleva a cabo en un digestor a reflujo y comprende una etapa con $HNO_3(c)$ a 95°C, que se repite hasta que no se observan cambios en la muestra; otra etapa en la que se adiciona H_2O_2 , y por último se añade $HCl(c)$ y se mantiene a reflujo durante 15 min. ZHU *et al.* (1993) siguen este procedimiento.

Una de las mezclas más empleadas es $HCl-HNO_3$ (3:1), *agua regia*. MANRIQUE *et al.* (1980) atacan la muestra con esta mezcla durante 12 h y posteriormente la agitan 90 min. GARCÍA *et al.* (1994) extraen los metales con agua regia en tubos pyrex calentados en un digestor de bloque. También es utilizada por McGRATH *et al.* (1992) para la extracción de la fracción residual de los metales.

En este apartado se realiza el estudio de la extracción de Pb empleando dos métodos de digestión. En ambos casos el calentamiento tiene lugar en placa calefactora y recipientes abiertos, tapados con vidrios de reloj. El motivo por el cual se realiza la determinación del Pb en estos ensayos, se debe a que en la etapa inicial de este trabajo el interés se centra en el principal metal relacionado con el tráfico rodado como fuente de contaminación.

Los métodos ensayados se describen a continuación, y la determinación posterior se realiza por espectrofotometría de absorción atómica de llama:

→ **Método A:** se pesan exactamente 1 g de muestra, preparada tal como se indicó en el apartado 2.2, y se colocan en un matraz erlenmeyer de 250 mL. Se adicionan 60 mL de una mezcla de HNO_3-HCl (1:1). A continuación se calientan a 70-90°C en una placa calefactora durante 3 h. La disolución resultante se filtra (Whatman N°41) y se diluye con HCl (1:19) a un volumen final de 100 mL (BYRD *et al.*, 1983).

→ **Método B:** se pesan 1 g de muestra seca y se colocan en un vaso de precipitados de 100 mL, adicionándole 10 mL de $HNO_3(c)$ y se tapa con un

vidrio de reloj. A continuación se calienta a 80-90°C en placa calefactora 4 h. El residuo obtenido se filtra (Whatman N°41) y se lleva a un volumen final de 25 mL con una disolución de HNO_3 al 1% (HEWITT *et al.*, 1990).

Para comparar ambos métodos se lleva a cabo el estudio de la exactitud y precisión de los mismos.

Para estudiar la *exactitud* se realizan las recuperaciones analíticas, al no disponer en este momento de materiales de referencia certificados. Se analizan varias muestras de suelo (por cada método) y se seleccionan tres con distintos niveles de plomo. A continuación, se toman doce alícuotas de cada una de ellas, y se les adicionan cantidades conocidas de patrón de plomo. La concentración adicionada es aproximadamente igual a la presente inicialmente en las muestras.

Seis de estas alícuotas se someten al *método A* de digestión, y las otras seis se tratan de acuerdo con el *método B*.

Una vez analizadas las muestras, con los datos obtenidos se calculan los porcentajes de recuperación medios para cada serie, de la misma manera que en el apartado anterior (Tabla III).

TABLA III.- Estudio de la recuperación analítica

MUESTRAS	METODO A			
	Concentración de Pb en $\mu\text{g mL}^{-1}$			
	[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
Muestra 1	178.2	100.0	270.5	92
Muestra 2	336.5	300.0	640.2	103
Muestra 3	788.5	700.0	1481	98
	METODO B			
Muestra 1	172.6	100.0	295.4	122
Muestra 2	328.0	300.0	594.3	88
Muestra 3	790.1	700.0	1506	103

En la tabla se aprecia que los porcentajes de recuperación obtenidos con el *método A* son próximos al 100%, y además existe muy poca dispersión entre los

resultados alcanzados para distintos niveles de plomo. Estos resultados están en concordancia con los indicados por BYRD *et al.* (1983) del 99%.

Sin embargo, para el *método B* los porcentajes de recuperación se encuentran entre el 88-122%, existiendo una gran variabilidad al comparar concentraciones diferentes del analito.

SEELEY *et al.* (1972) obtienen porcentajes de recuperación entre el 98% y 105% digiriendo las muestras de suelo con $\text{HNO}_3(\text{c})$ en placa calefactora, y KRUMGALZ *et al.* (1989) alcanzan valores entre el 99% y 116% al realizar la extracción con el mismo ácido pero en recipientes cerrados de teflón. Usando la mezcla HCl-HNO_3 , CARAVAJAL *et al.* (1983) presentan recuperaciones del 97% para el plomo.

Para evaluar la *precisión* de cada uno de los métodos se analizan seis alícuotas de tres muestras sometidas a cada uno de los procedimientos descritos anteriormente.

En la Tabla IV se presentan los coeficientes de variación medios obtenidos para cada serie y método.

TABLA IV.- Estudio de la precisión

MUESTRAS	% Coeficiente de Variación	
	METODO A	METODO B
Muestra 1	2.1	6.9
Muestra 2	1.9	5.2
Muestra 3	1.4	3.2

En ambos casos, los coeficientes de variación son inferiores al 10%, pero los del método B son muy superiores a los alcanzados por el método A, proporcionando este método una mejor precisión en los resultados.

Al considerar la exactitud y precisión obtenidas para cada método, se observa claramente que el *método A* conduce a resultados más satisfactorios, recuperaciones analíticas próximas al 100% y coeficientes de variación inferiores al 2%, siendo, por tanto, el método empleado en el estudio correspondiente que se presenta en el capítulo V.

4.2.- EXTRACCIÓN POR SONICACIÓN

Las investigaciones más recientes sobre la preparación de la muestra están encaminadas a reducir el tiempo invertido en esta etapa.

Con esta idea, y planteando una alternativa a sistemas costosos, KUMINA *et al.* (1985) describen un método, por vía húmeda con agua regia, para la extracción de elementos metálicos, que posteriormente aplican a diversas matrices (KUMINA *et al.*, 1989) utilizando como técnica de digestión un *baño de ultrasonidos*.

La técnica de ultrasonidos es conocida por su aplicación en limpieza o en reacciones de síntesis o polimerización (MASON *et al.*, 1988).

SÁNCHEZ *et al.* (1992) proponen un método para la digestión de dos materiales de referencia (CRM 278, mussel tissue, y CRM 281, rye grass) con HNO_3 y HClO_4 en un baño de ultrasonidos, alcanzando resultados satisfactorios.

En trabajos posteriores, SÁNCHEZ *et al.* (1994), optimizan las condiciones de la digestión en baño de ultrasonidos para otras matrices ambientales (suelo, sedimento, lodos) aplicando el método simplex.

En este apartado, se ensaya un método de digestión en baño de ultrasonidos modificado a partir de los propuestos por KUMINA *et al.* (1985) y SÁNCHEZ *et al.* (1992) para la extracción de Cd, Co, Cu, Mn y Pb en muestras de *Lactuca sativa* L. (lechuga) y suelos, y su posterior cuantificación por espectrofotometría de absorción atómica de llama (CARLOSENA *et al.*, 1992).

4.2.1.- VEGETACIÓN

El método de digestión ensayado en muestras de *Lactuca sativa* (lechuga) se describe de la siguiente manera:

- Se pesan exactamente 2 g de material vegetal, previamente preparado tal como se describió en el apartado 2.1, y se colocan en matraces erlenmeyer de 100 mL de capacidad. Se le adicionan 20 mL de HNO_3 16 N y se introducen

en el baño de ultrasonidos, en el cual se calientan a 60°C durante 3 horas. Posteriormente se realiza una evaporación en baño de arena (30 min), una vez frío se adiciona 1 mL de HCl(c) y se continúa la evaporación otros 30 min. Por último, se deja enfriar, se filtra (Whatman N°41) y se enrasa con agua milli-Q en matraces de 25 mL.

Se realiza el estudio de la *exactitud* y *precisión* del método, mediante las recuperaciones analíticas y los coeficientes de variación, respectivamente.

En el caso de las recuperaciones analíticas, se toman tres muestras de lechugas, previamente analizadas, a las que se les adicionan cantidades conocidas de patrones de Cd, Co, Cu, Mn y Pb. A continuación se someten a todo el proceso de extracción y análisis. Todos estos ensayos se realizan por sextuplicado.

En la Tabla V se exponen los porcentajes de recuperación medios obtenidos para cada elemento y serie.

TABLA V.- Estudio de la recuperación analítica

Elemento	% Recuperación		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Cd	83	80	87
Co	87	82	78
Cu	92	90	94
Mn	94	98	91
Pb	108	95	105

Se alcanza una extracción cuantitativa del Cu, Mn y Pb adicionado a las muestras, tal como lo demuestran los porcentajes de recuperación obtenidos, comprendidos en el intervalo óptimo del 90-110%.

Sin embargo, para el Cd y Co se obtienen recuperaciones inferiores, del orden del 85%.

La *precisión* del método se investiga analizando seis alícuotas de tres muestras diferentes y calculando sus coeficientes de variación (Tabla VI).

TABLA VI.- Estudio de la precisión

Elemento	% Coeficiente de Variación		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Cd	8.6	9.2	10.1
Co	10.3	8.8	8.3
Cu	4.1	3.3	3.0
Mn	2.7	1.9	2.3
Pb	5.6	4.3	5.2

Para todos los elementos estudiados se obtienen coeficientes de variación inferiores al 10%, pero para el Cd y Co son muy superiores al resto, lo cual se debe, en parte, a la técnica instrumental empleada dado los bajos niveles de estos elementos en las muestras.

El método ensayado para la extracción de Cd, Co, Cu, Mn y Pb de este tipo de material vegetal proporciona, en general, resultados satisfactorios tanto desde el punto de vista de la exactitud como de la precisión, aplicándolo posteriormente (capítulo V) al estudio de muestras de lechugas cultivadas en diferentes zonas.

4.2.2.- SUELOS

A continuación se describe el método ensayado para la extracción de Cd, Co, Cu, Mn y Pb en muestras de suelo:

→ Se pesan exactamente 1 g de suelo, seco y tamizado (apartado 2.2), se transfiere a un tubo pyrex y se le añaden 2mL de agua milli-Q. Se homogeniza la muestra y a continuación se adicionan 6 mL de HNO₃ (c). Se introduce en el baño ultrasonidos, calentando la muestra a 60°C durante 3 h. Posteriormente se colocan en baño de arena 30 min, se dejan enfriar, se filtran (Whatman N°41) y se llevan a un volumen final de 25 mL con agua milli-Q.

Se evalúa la exactitud y precisión del método.

La *exactitud* se estudia mediante las recuperaciones analíticas. Para ello se parte de tres muestras, previamente analizadas. A seis alícuotas de cada una de ellas

se les adicionan cantidades conocidas de patrones de Cd, Co, Cu, Mn y Pb. A continuación se tratan de la manera indicada y analizan.

Con los datos obtenidos se calculan los porcentajes de recuperación medios para cada serie, los cuales se exponen en la Tabla VII.

TABLA VII.- Estudio de la recuperación analítica

Elemento	% Recuperación		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Cd	80	82	84
Co	83	85	79
Cu	92	89	95
Mn	89	93	94
Pb	87	91	93

Los resultados obtenidos se encuentran comprendidos entre el 80-100%, y están en concordancia con los alcanzados por KUMINA *et al.* (1989), quienes emplean agua regia, mientras que son inferiores a los obtenidos por SÁNCHEZ *et al.* (1992, 1994) ya que ellos realizan un ataque más energético, bien con HClO_4 o HF.

Al igual que en el caso del material vegetal, los metales que se extraen en menor proporción son el cadmio y cobalto.

A continuación se determina la *precisión* del método para cada elemento mediante los coeficientes de variación, obtenidos al analizar seis alícuotas de tres muestras de suelo (Tabla VIII).

TABLA VIII.- Estudio de la precisión

Elemento	% Coeficiente de Variación		
	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
Cd	11.2	8.6	9.1
Co	8.5	9.3	8.6
Cu	3.2	2.9	3.4
Mn	2.5	2.7	1.9
Pb	4.7	5.4	4.3

Igualmente, obtenemos los mayores coeficientes de variación para el Cd y Co, (próximos al 10%), pero para el resto de los elementos son inferiores al 5%.

De estos resultados se deduce que el método propuesto para la digestión de suelos permite realizar una extracción cuantitativa del Cd, Co, Cu, Mn y Pb, de una manera precisa. Es decir, que el método presenta una buena reproducibilidad.

En el capítulo V se presentará la aplicación de este método a un conjunto de muestras de suelo.

4.3.- EXTRACCIÓN EN MICROONDAS

Hasta aquí se han empleado, para la extracción de elementos metálicos, métodos por vía seca y por vía húmeda. Su principal limitación es que, en general, no se desarrollan en el sentido de minimizar la laboriosidad de las etapas o permitir operaciones rápidas.

Una alternativa desarrollada recientemente es la técnica de extracción por vía húmeda haciendo uso del rápido y atractivo *sistema de calentamiento por microondas*, al cual se dedica una especial atención ya que la principal aplicación en el campo de la contaminación medioambiental, presentada en esta memoria, implica su utilización.

El campo en que la energía de microondas ha conocido un mayor desarrollo ha sido, sin lugar a dudas, en las operaciones de secado y calentamiento.

ABU-SAMRA *et al.* (1975) demostraron en 1975 la aplicabilidad de la energía de microondas para la digestión de muestras biológicas. Sin embargo, los datos bibliográficos revelan que esta técnica no ha centrado el interés de los investigadores hasta 1984.

El diferente comportamiento de los materiales frente a la radiación de microondas ha permitido el desarrollo de sus aplicaciones prácticas. En un horno de microondas la radiación generada en el *magnetron* es guiada hacia la cavidad del microondas y allí interacciona con los materiales, siendo reflejada por los metales, pasando a través de los materiales no polares, y absorbiéndose por los materiales *polares*. De esta manera podemos clasificar los materiales en tres tipos según que *absorban* la radiación, calentándose, sean *transparentes* a la misma o *reflejen* las microondas (SALVADOR, 1990).

Desde el punto de vista teórico, *sólo los materiales polares se ven afectados por la radiación de microondas, absorbiéndola*. A diferencia de lo que ocurre con una estufa térmica, en la que el calentamiento de las muestras se produce por convección, transmitiéndose la energía térmica desde el horno hasta las paredes del recipiente, y de allí a las moléculas de la muestra; en un horno de microondas el calor se genera en las moléculas polares que integran la muestra. La radiación traspasa el recipiente y se disipa térmicamente en la propia muestra, generando calor en todas direcciones, sin que haya disipación en el recipiente ni en los lentos procesos de convección que

rigen el calentamiento desde una fuente externa (DE LA GUARDIA, 1990).

La disipación de la energía de microondas en una muestra es la causa de su calentamiento, que básicamente se produce por dos mecanismos: *conducción iónica* y *rotación dipolar*, los cuales tienen lugar simultáneamente en la mayoría de las aplicaciones prácticas (NEAS *et al.*, 1988).

El magnetrón produce una onda electromagnética con una frecuencia de 2450 MHz que genera el rápido calentamiento de la muestra, pero se necesita una reacción química para completar la digestión de las muestras usando un ácido o mezclas de ácidos (MATUSIEWICZ *et al.*, 1989a).

El *mecanismo* que explica la influencia del calentamiento por microondas en la digestión ácida de los materiales ha sido descrito por diversos autores, tales como NADKARNI (1984) y KINGSTON *et al.* (1988). Según estos autores, los líquidos dieléctricos, calentándolos en contacto con las partículas dieléctricas, generan el calentamiento de las moléculas superficiales de la muestra, lo que crea corrientes térmicas de convección que agitan y destruyen las cargas superficiales de las muestras. La destrucción de esta capa pone al descubierto una nueva parte de la muestra que es atacada, y de esta forma la digestión progresa rápidamente. El proceso es muy eficaz y la digestión de las muestras se completa en pocos minutos o incluso segundos, en lugar de horas o días requeridos por los métodos clásicos.

Para las digestiones con microondas pueden emplearse *hornos caseros*, de hecho, han sido ampliamente empleados en los comienzos de la aplicación analítica de esta técnica (ABU-SAMRA *et al.*, 1975; WESTBROOK *et al.*, 1986) e incluso en la actualidad (DUNEMANN *et al.*, 1992; DE LA GUARDIA *et al.*, 1993; REAL *et al.*, 1994).

Los hornos caseros han de ser modificados ligeramente con el fin de disponer de medidas de seguridad, necesarias para evitar fugas de gases, contaminación, explosiones, deterioro del magnetrón, etc. La estrategia más utilizada en la bibliografía para la evacuación de los humos ácidos durante la digestión en horno de microondas consiste en introducir las muestras dentro de un recipiente cerrado conectado con el exterior del horno.

ABU-SAMRA *et al.* (1975) utilizaron una caja de plexiglás en el interior de la cavidad del horno y practicaron un agujero en una de las paredes del horno, para

probar diversos sistemas de evacuación de gases: aspirador de agua, a vacío y un ventilador; siendo este último el que les reportó mejores resultados. BARRET *et al.* (1978) encontraron grandes inconvenientes en la eliminación de los vapores ácidos y su posterior tratamiento, utilizando, para proteger la cavidad del horno, un recipiente de vidrio pyrex. NADKARNI *et al.* (1984) emplean un horno casero no modificado con un desecador de vacío pyrex como vaso presurizable, pero este procedimiento puede resultar peligroso.

Por otra parte, diversas casas comerciales han diseñado y fabricado diferentes tipos de hornos de microondas adaptados especialmente para el trabajo en el laboratorio (MATUSIEWICZ *et al.*, 1989a). La primera de ellas fue CEM Corporation, manteniendo la estructura básica de los hornos caseros pero protegen la cavidad con un recubrimiento de teflón y un circulador para evitar las microondas reflejadas, y están provistos de un sistema eficaz de evacuación de vapores. PROLABO Production ha diseñado un sistema de digestión por microondas sin horno, en el cual la radiación se dirige a una cavidad que contiene la muestra, y recibe el nombre de *microondas focalizadas* (GRILLO, 1989). Este sistema trabaja a presión atmosférica y permite programar todas las etapas desde la adición de ácidos y reactivos hasta los tiempos y potencia de trabajo, pero son poco numerosos los autores que lo emplean. El MLS1200 es un sistema de digestión por microondas recientemente desarrollado por Milestone Scientific que consta de un microprocesador programable y una cavidad protegida de la corrosión al igual que sistema de ventilación. Numerosos accesorios, reactores especiales, unidades de cerrado de los mismos, módulos absorbentes de los vapores, etc., han sido desarrollados para completar estos sistemas de digestión.

El directo y rápido calentamiento de las soluciones conduce a una intensa evaporación lo que causa diversos problemas técnicos, siendo, por tanto, una parte crucial de estos instrumentos los *reactores de digestión* (HELTAI *et al.*, 1994). El material con el que deben fabricarse estos reactores debe ser transparente a la radiación de microondas, y desde este punto de vista, el teflón y poliestireno son excelentes para este fin. El nylon no es adecuado, mientras que el cuarzo y el vidrio son materiales apropiados.

El cuarzo, vidrio y especialmente los plásticos son transparentes a la radiación de microondas y pobres conductores del calor, constituyendo, por lo tanto, unos buenos contenedores de las muestras cuando se someten al calentamiento por microondas (NEAS *et al.*, 1988).

Estos reactores pueden ser de dos tipos. En general, todos los *recipientes abiertos (presión atmosférica)* que se utilizan en los métodos clásicos de calentamiento, excepto los metálicos, se pueden emplear en hornos de microondas. El vidrio pyrex es el material más utilizado, al igual que materiales plásticos como el policarbonato y el teflón, pero sólo se pueden emplear con microondas especiales de laboratorio o con hornos caseros modificados apropiadamente, tal como hemos indicado. Sin embargo, la pérdida de analitos difícilmente puede ser evitada. En este sentido tiene gran interés el sistema de microondas focalizadas señalado.

La máxima temperatura que se puede alcanzar cuando se trabaja con recipientes abiertos está limitada por la del punto de ebullición del ácido o de la mezcla azeotrópica de ácidos, lo cual constituye uno de sus principales inconvenientes.

También se han desarrollado aplicaciones del horno de microondas junto con el análisis por inyección en flujo (FIA). En este montaje las muestras permanecen en el interior del horno hasta que la digestión finaliza introduciéndose posteriormente en el flujo, siendo aplicable a muestras líquidas sin muchos problemas de digestión (BURGUERA *et al.*, 1986; CARBONELL *et al.*, 1990). Recientemente DE LA GUARDIA *et al.* (1993) han propuesto un sistema para la digestión en línea con horno de microondas de muestras sólidas; de esta manera las pérdidas de analito se pueden evitar, no obstante, la aplicabilidad del método es bastante limitada.

Para reducir las pérdidas por volatilización de algunos elementos y evitar que la generación de vapores ácidos dañen el interior del horno se prefiere realizar la digestión **bajo presión**, en *reactores cerrados*, consiguiéndose unas condiciones más enérgicas, necesarias para la digestión de ciertos materiales.

Los reactores más utilizados están hechos de teflón, transparentes a la radiación de microondas a diferencia de los materiales metálicos; y no se calientan tan rápidamente como los de vidrio. Dentro de ellos, los más comunes son de Teflón-PTFE (politetrafluoretileno), pero existe un tipo de teflón más avanzado que es el PFA (perfluoralcohoxil) que presenta una mayor rigidez al someterlo a altas temperaturas y presiones (WESTBROOK *et al.*, 1986). Existen distintos diseños de reactores en el mercado. Para evitar los peligros asociados al empleo de vasos cerrados, éstos pueden venir provistos de una válvula de seguridad, en la parte superior del reactor, que permite evacuar los vapores ácidos en caso de producirse una sobrepresión en el interior del mismo (NAKASHIMA *et al.*, 1988).

Son numerosas las ventajas que reporta la utilización de reactores cerrados. Permiten alcanzar temperaturas muy superiores a los puntos de ebullición de los ácidos, debido a la presión producida en su interior, lo que conlleva a una importante reducción del tiempo necesario para la completa digestión de la muestra. La posibilidad de pérdidas por volatilización de algunos elementos es prácticamente nula. Se requiere una menor cantidad de ácidos, reduciendo considerablemente la contaminación debida a las impurezas de los mismos, y también nos permiten disminuir el riesgo de contaminación debido a la atmósfera del laboratorio (NEAS *et al.*, 1988).

De todo lo expuesto, se deduce que el uso de recipientes de teflón, junto con el calentamiento en horno de microondas, constituyen el sistema más conveniente para desarrollar un buen método de digestión de muestras.

Diferentes ácidos (HNO_3 , HCl , HF y HClO_4) o mezclas de ellos son ampliamente utilizados en este tipo de digestiones. A la hora de elegir el ácido o mezcla ha de tenerse en cuenta su interacción con el reactor. Así, el H_2SO_4 , debido a su elevado punto de ebullición, puede fundir muchos plásticos, incluyendo el teflón. Además, se debe considerar la estabilidad del ácido en el campo de las microondas y su interacción con otros ácidos cuando se emplean mezclas de ellos (KINGSTON *et al.*, 1988).

El HNO_3 prácticamente es el ácido más utilizado en la digestión de diversas matrices, incrementándose su poder oxidante al trabajar en recipientes cerrados calentados por microondas debido a las altas temperaturas y presiones que se alcanzan. El HCl es un excelente medio para disolver ciertos óxidos metálicos, y bajo presión y altas temperaturas es capaz de atacar muchos silicatos y óxidos refractarios. Pequeñas cantidades de HF en combinación con otros ácidos suelen ser útiles para disolver la matriz de sílice de muchos materiales. El HClO_4 es un ácido muy peligroso, y presenta problemas adicionales cuando se calienta en reactores cerrados y se somete a la radiación de microondas, no aconsejándose su empleo en este caso (MATUSIEWICZ *et al.*, 1989b).

En general, suele ser necesaria la presencia de agua para asegurar un rápido calentamiento de la mezcla de digestión, ya que esta es la especie más absorbente de la radiación de microondas, tal como lo indican los datos obtenidos por KINGSTON *et al.* (1988).

Recientemente, ZEHR *et al.* (1994) han propuesto el empleo de bases (LiOH) en la digestión de materiales inorgánicos como una alternativa a las típicas digestiones con ácidos en hornos de microondas, alcanzando resultados satisfactorios en casos específicos.

Los hornos de microondas constituyen un medio atractivo para la rápida preparación de disoluciones para el análisis instrumental, principalmente centrados en la absorción y emisión atómicas.

Numerosas aplicaciones, a muy diversos tipos de muestras, se han desarrollado utilizando la técnica de descomposición ácida por microondas. MATUSIEWICZ *et al.* (1989a) presentan una buena revisión de las mismas.

MORALES *et al.* (1990) extraen elementos metálicos de catalizadores de la industria del petróleo utilizando $\text{HNO}_3(\text{c})$. PAUDYN *et al.* (1993) usan la mezcla HNO_3 -HF, bajo presión, para la digestión de muestras de pinturas.

WHITE *et al.* (1985) y EVANS *et al.* (1994) emplean la mezcla HNO_3 - H_2O_2 , en reactores cerrados, para la descomposición de material vegetal, mientras que OLES *et al.* (1991) usan la misma mezcla pero a presión atmosférica en un sistema de microondas focalizadas. MILLER-IHLI (1988) utiliza sólo HNO_3 para la digestión de muestras análogas, al igual que JACKSON *et al.* (1990) y WALTHER *et al.* (1990).

STURGEON *et al.* (1988) digieren muestras biológicas marinas con HClO_4 -HF- HNO_3 , mientras que MATUSIEWICZ *et al.* (1989b) utilizan la mezcla formada por HNO_3 y H_2O_2 . NAKASHIMA *et al.* (1988) comparan dos tipos de reactores cerrados para la digestión de este tipo de muestra con HClO_4 . STRIPP *et al.* (1989) descomponen muestras de hígado de bovino y tejido de ostras con HNO_3 . JAFFE *et al.* (1992) utilizan tubos pyrex para la extracción de elementos metálicos de corales con HNO_3 . GUANG *et al.* (1994) comparan cuatro métodos de digestión con microondas para la determinación de Se en tejido de pescados, empleando los siguientes reactivos: HNO_3 - H_2O_2 , HNO_3 - H_2SO_4 - H_2O_2 , HNO_3 - H_3PO_4 - H_2O_2 y HNO_3 - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ - H_2O_2 .

Una gran variedad de métodos han sido descritos para la extracción de metales de muestras geológicas. BETTINELLI *et al.* (1989) utilizan agua regia-HF para la disolución de sedimentos y lodos en reactores cerrados. HEWITT *et al.* (1990) tratan con HNO_3 muestras de suelos y sedimentos. KRATOCHVIL *et al.* (1990) comparan la digestión

de muestras de suelo con HNO_3 -HF en reactores cerrados y energía de microondas, con un método clásico en recipientes abiertos convencionales (HNO_3 -HF- HClO_4). La mezcla HNO_3 -HCl-HF- H_2O es empleada por KUBRAKOVA *et al.* (1992).

REAL *et al.* (1994) aplican el calentamiento por microondas para la extracción secuencial de metales en sedimentos de estuario.

Las potencias de la radiación de microondas aplicada varían de 300 a 980 W, siendo la más utilizada la de 600 W, y los tiempos de exposición van desde unos pocos segundos hasta 30-60 min.

En el presente apartado se presenta el estudio de diferentes métodos de extracción de elementos metálicos de muestras de vegetación y suelos utilizando reactores cerrados de alta presión y la energía de microondas como fuente de calentamiento, desarrollado de una forma más amplia en el caso de las muestras de suelo, por centrar en ellos la mayor parte de la presente investigación.

Todos los ensayos se realizan con un sistema de digestión de microondas de Milestone modelo MLS1200 que alcanza una potencia máxima de 1000 W, equipado con extractor de gases EMS y módulo ACM100 de cierre automático a presión controlada. Los reactores utilizados son de TFM (tetrafluormetaxil) y alta presión (1420 psi), con un volumen interno de 80 mL, los cuales se insertan en un carrusel con capacidad para ocho reactores.

4.3.1.- VEGETACIÓN

La digestión de material vegetal se puede realizar empleando diversos reactivos o mezclas de reactivos, como se recoge en la bibliografía, entre los cuales tenemos: HCl- HNO_3 (BETTINELLI *et al.*, 1989), HNO_3 (KINGSTON *et al.*, 1986; MILLER-IHLI, 1988), HNO_3 - H_2O_2 (WHITE *et al.*, 1988; MORALES-RUBIO *et al.*, 1993), HNO_3 - H_2O_2 - H_2SO_4 (OLES *et al.*, 1991) y HNO_3 -HCl-HF (NADKARNI, 1984). NIEUWENHUIZE *et al.* (1991) indican que el empleo del HF sólo es realmente necesario cuando se desea disolver la matriz de sílice.

Diversos autores recomiendan, en la digestión de material vegetal con energía

de microondas y ácido nítrico, introducir una etapa con peróxido de hidrógeno para asegurar la completa destrucción de la materia orgánica.

Por este motivo, en el presente apartado se realiza la comparación de la extracción de Cd, Cu, Mn, Pb y Zn de un material de referencia certificado (BCR 62 -*Olive leaves*) empleando sólo HNO_3 y con la mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$, para evaluar si es necesario introducir una segunda etapa con peróxido de hidrógeno en el proceso de digestión.

La determinación de los elementos metálicos se lleva a cabo por espectroscopía de absorción atómica con llama, y se cuantifican por el método de las rectas de calibrado.

En la bibliografía se presentan normalmente elevados volúmenes de reactivos (del orden de 10-20 mL) y largos tiempos de exposición a la radiación.

Los programas de calentamiento del horno de microondas han sido modificados y adaptados a partir de las recomendaciones del fabricante para éste y otros tipos de materiales (VISINONI *et al.*, 1990). Esta optimización tiene por objeto disminuir, en lo posible, los volúmenes de reactivos y el tiempo de calentamiento, sin que ello suponga una reducción significativa del peso de la muestra.

Los procedimientos seguidos se describen a continuación:

→ **Método A - HNO_3 :** Para realizar el estudio, se toman ocho alícuotas de 0.4 g del material certificado seco y homogenizado, exactamente pesadas, y se transfieren a los reactores de digestión. Se humedecen ligeramente y adicionan 5 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$, se cierran en la unidad de presión controlada, después de lo cual se introducen en el horno de microondas, insertadas en el carrusel. A continuación se someten al **Programa A** (Tabla IX) que tiene una duración de 11 minutos y se aplica una potencia máxima de 600 W. Una vez finalizado se enfrían en corriente continua de agua durante 20 min, se filtran (Whatman N°40) y enrasan a un volumen final de 25 mL con agua milli-Q.

→ **Método B - $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$:** Cuando se emplea la mezcla (**Programa B**), después de enfriadas se abren y adiciona, lenta y cuidadosamente, 0.5 mL de peróxido de hidrógeno, introduciéndolas de nuevo en el horno de microondas, como se indica en

la Tabla IX. Después se tratan de la manera ya indicada.

Las disoluciones obtenidas son claras y transparentes, realizando en ellas la determinación directa de los metales investigados.

TABLA IX.- Programas de digestión empleando Acido Nítrico (A) y la mezcla Nítrico-Peróxido de hidrógeno (B)

PROGRAMA A				
Tiempo	Potencia Radiación Microondas		HNO ₃	H ₂ O ₂
min	%	W	mL ⁽¹⁾	mL ⁽²⁾
6	25	300	5	—
2	50	600	—	—
3	0	0	—	—
PROGRAMA B				
6	25	300	5	—
2	50	600	—	—
3	0	0	—	0.5
6	25	300	—	—
2	50	600	—	—
3	0	0	—	—

⁽¹⁾ Añadido antes del tratamiento con microondas

⁽²⁾ Añadido después de enfriar los reactores, y se repite el proceso

Para evaluar la validez de los métodos ensayados se siguió el criterio establecido en la información proporcionada por el Community Bureau of Reference (BCR, 1982). Lo primero que se debe hacer es comprobar si la *repetibilidad* que se ha obtenido es comparable con los análisis de certificación.

Esto se verifica si: $r \leq D S_w$, siendo:

r = rango experimental

S_w = desviación estándar intralaboratorios

D = viene dado en función del número de réplicas (n)

Si la condición anterior se cumple, entonces se pueden comparar los datos experimentales con los valores certificados, y se podrá considerar satisfactorio el desarrollo del método, a un nivel de confianza del 95%, si el valor medio experimental (\bar{X}) se encuentra contenido en el siguiente rango:

$$V_C \pm 2 \sqrt{S_B^2 + S_w^2/n}$$

donde: S_B = desviación estándar entre laboratorios

V_C = valor medio certificado

Todos los datos necesarios para los cálculos figuran en la documentación que el BCR proporciona con el material de referencia (BCR, 1982).

Este método de evaluación de los resultados posee la ventaja, frente a la prueba de significancia normalmente utilizada, de tener en cuenta las desviaciones estándar *intra* y *entre* los laboratorios que han participado en la certificación del material de referencia. Por ello se considera que proporciona un *intervalo* de concentración más real que el obtenido mediante la prueba normal.

En la Tabla X se muestran, tanto para el procedimiento con HNO_3 (*método A*) como con la mezcla $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ (*método B*), los valores medios obtenidos (\pm intervalo de confianza) y el *rango satisfactorio*, calculado mediante la expresión anterior; habiendo comprobado previamente que los resultados son perfectamente comparables con los valores certificados (*repetibilidad*). Se indican los valores medios certificados para el Cd, Cu, Mn, Pb y Zn (\pm intervalo de confianza). También se presenta el coeficiente de variación para cada serie, y el cociente *valor medio experimental/valor medio certificado* en porcentaje, el cual indica la "*recuperación*" obtenida de la cantidad de analito presente en el material certificado.

TABLA X.- Resultados obtenidos para los métodos ensayados

($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	VALOR	RANGO	METODO A (HNO_3)			METODO B ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$)		
	CERTIFICADO	SATISFACTORIO	Valor obtenido	% R	% CV	Valor obtenido	% R	% C V
Cd	0.10 ± 0.02	0.10 ± 0.04	nd ⁽¹⁾	--	--	nd ⁽¹⁾	--	--
Cu	46.6 ± 1.8	46.6 ± 5.1	46.6 ± 1.1	99	3.1	42.2 ± 1.1	91	3.3
Mn	57.0 ± 2.4	57.0 ± 6.5	54.2 ± 1.4	95	3.2	52.2 ± 0.7	92	2.4
Pb	25.0 ± 1.5	25.0 ± 4.2	21.4 ± 1.9	86	8.6	17.9 ± 1.3	72	8.5
Zn	16.0 ± 0.7	16.0 ± 2.1	16.2 ± 0.4	101	3.0	15.3 ± 0.3	96	2.2

⁽¹⁾ no detectado, inferior al límite de detección ($<0.02\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

En cuanto a la *exactitud* de los métodos *A* y *B* decir que todos los valores medios obtenidos son perfectamente comparables con los valores certificados, encontrándose dentro de los rangos satisfactorios calculados, tanto al emplear sólo ácido nítrico como la mezcla nítrico-peróxido de hidrógeno en la digestión del material vegetal, salvo para el plomo cuya extracción utilizando la mezcla no se puede considerar satisfactoria, por caer fuera de dicho rango.

Los porcentajes de recuperación alcanzados (*valor medio experimental/valor medio certificado*) con el método *A* se encuentran comprendidos dentro del intervalo óptimo 95-101%, para el Cu, Mn y Zn, mientras que para el Pb se obtiene una recuperación algo baja (86%).

El método *B* proporciona recuperaciones más bajas, aunque satisfactorias (91-96%) con la excepción del plomo para el cual nos da una recuperación del 72%.

La *precisión* se evalúa mediante los coeficientes de variación (Tabla X). Todos los valores obtenidos, para cada elemento y método, se encuentran por debajo del 4%, salvo para el plomo cuyo coeficiente de variación es ~9%. La precisión de ambos métodos es prácticamente igual, siendo buena en ambos casos.

Por todo lo indicado, el método *A*, empleando sólo $\text{HNO}_3(\text{c})$, presenta una buena *exactitud* y *precisión*, siendo seleccionado para el análisis del material vegetal liofilizado del ejercicio de intercalibración.

Este procedimiento, además de ser más satisfactorio para la extracción de elementos metálicos en este tipo de muestras, ofrece la ventaja de ser simple, corta duración y escasa manipulación por parte del operador.

También, se observa una menor extracción de todos los elementos cuando introducimos la etapa con peróxido de hidrógeno (Figura 2). En diversos trabajos que emplean la mezcla nítrico-peróxido en la digestión de diferentes materiales de referencia vegetal también obtienen valores algo inferiores a los certificados para los mismos elementos estudiados (WHITE *et al.*, 1988; OLES *et al.*, 1991). KINGSTON *et al.* (1986) y MILLER-IHLI (1988) obtienen tanto buenos resultados como un poco más bajos, empleando sólo ácido nítrico.

Sin embargo, existen estudios en los que no han encontrado diferencias significativas entre ambas extracciones, por lo que eliminan el H_2O_2 para simplificar el proceso (TOPPER *et al.*, 1990).

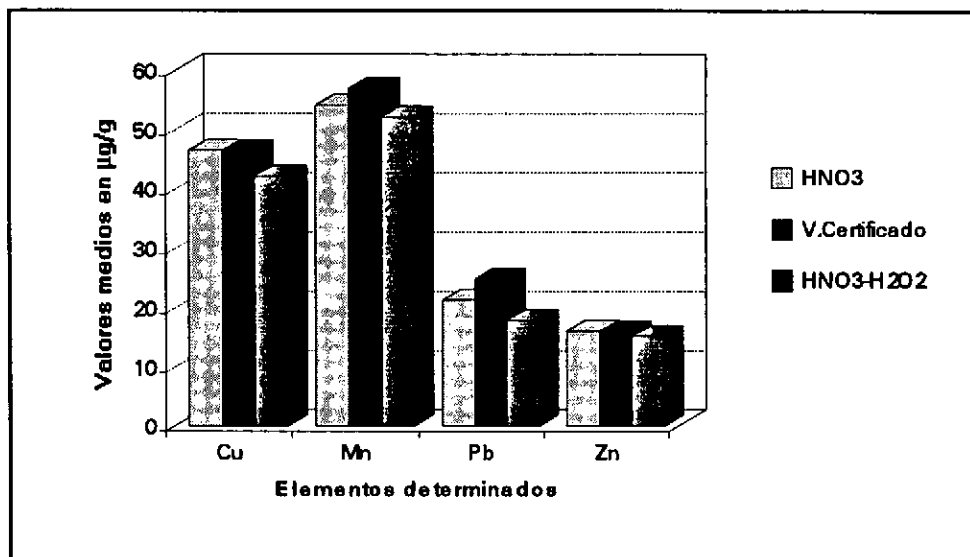


FIGURA 2.- Comparación de los valores medios obtenidos para el Cu, Mn, Pb y Zn con los métodos ensayados y los valores medios certificados

★ Ejercicio de Intercomparación

Una vez seleccionado el procedimiento óptimo, éste se emplea para la digestión de un material vegetal liofilizado.

La muestra de **material vegetal liofilizado** ha sido obtenida del *Cuarto Ejercicio de Intercomparación entre Laboratorios de Análisis Químico*, organizado por la Sociedad Española de Química Analítica en colaboración con el BCR (Community Bureau of Reference) en Junio de 1993, en el cual ha participado el Departamento de Química Analítica de la Universidad de La Coruña. En el apartado de metales, dentro de este ejercicio, además del material vegetal, también se presenta una disolución en medio nítrico, cuyos resultados se presentan en el apartado 2.5 del capítulo IV.

En dicho ejercicio, no se incluye ningún procedimiento a seguir ya que el objetivo del mismo es valorar la calidad de los resultados obtenidos utilizando el método habitual de cada laboratorio participante. Pero sí indican que la muestra se debe analizar por quintuplicado, cinco análisis independientes al menos realizados en dos días diferentes. Los metales a determinar en el liofilizado son: cobre, cadmio, plomo, mercurio, zinc, selenio y arsénico. En este estudio sólo se ha llevado a cabo la determinación del cadmio, cobre, plomo y zinc.

Para el análisis del *material vegetal liofilizado*, correspondiente al ejercicio de intercalibración, se toman cinco alícuotas de la muestra seca y homogenizada, y se someten al tratamiento seleccionado (*método A*). A continuación se analizan por espectroscopía de absorción atómica de llama.

En la Tabla XI se presentan los resultados obtenidos. También se recogen los resultados totales de todos los laboratorios participantes, indicando la media más alta y la más baja alcanzada para cada elemento; y los resultados seleccionados por la organización después de descartar los más inexactos. Se aprecia que la media más baja alcanzada para todos los elementos llega a ser cien veces menor que el valor real, mientras que la media más alta es diez veces superior que el valor real en el caso del plomo.

Estos datos revelan la existencia de graves errores en los análisis de ciertos laboratorios, los cuales pueden encontrarse tanto en la digestión de la muestra como en la determinación de los metales.

Sólo se ha podido determinar el contenido de Cu y Zn en la muestra, ya que la concentración de Cd en el extracto ácido no ha sido detectable y la del Pb es inferior al límite de cuantificación, por espectroscopía de absorción atómica de llama, no pudiéndose, en ese momento, analizar por atomización electrotrémica.

Los resultados obtenidos para el Cu y Zn son satisfactorios, teniendo en cuenta, sobre todo, la gran dispersión apreciada al considerar los datos de todos los laboratorios participantes.

TABLA XI.- Resultados del Ejercicio de Intercomparación (*Liofilizado*)

	VALOR REAL ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RESULTADOS OBTENIDOS			
		<i>X</i>	σ	% CV	% E
Cd	0.274	nd	—	—	—
Cu	13.14	13.64	1.45	10.6	3.8
Pb	13.48	nc	—	—	—
Zn	51.30	49.83	2.18	4.4	-2.9

RESULTADOS TOTALES

	Nº Laboratorios	Media más alta	Media más baja
Cd	39	7.18	0.003
Cu	49	22.40	0.123
Pb	45	116.0	0.049
Zn	47	164.6	0.420

RESULTADOS SELECCIONADOS

Cd	35	0.539	0.120
Cu	48	22.40	8.32
Pb	41	21.25	3.30
Zn	44	75.72	35.00

X: valor medio

nd: no detectado, inferior al límite de detección ($<0.02\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

nc: no cuantificable, inferior al límite de cuantificación ($<0.38\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)

σ : desviación estándar

%CV: % de coeficiente de variación

%E: % de error absoluto

Los errores absolutos alcanzados son inferiores al $\pm 4\%$ para ambos metales, y los coeficientes de variación son del 11% y 4% para el Cu y Zn, respectivamente. La mayor dispersión obtenida en los análisis independientes del Cu puede justificarse por el bajo contenido de este metal en la muestra.

Para evaluar estadísticamente los resultados obtenidos no se puede aplicar el criterio establecido por el BCR, seguido anteriormente, por carecer de los datos necesarios. Por ello, se utiliza una prueba de significancia (MILLER *et al.*, 1993). Para decidir si la diferencia entre el valor real (μ) y el valor medio observado (X) es significativa se calcula un parámetro estadístico ($t_{\text{calculado}}$) mediante la siguiente expresión:

$$t_{\text{calculado}} = (X - \mu) \sqrt{n/\sigma}$$

siendo n el tamaño muestral y σ la desviación estándar. A continuación se compara con un valor crítico de t tabulado, para un nivel de significancia dado ($P=0.05$).

Si el valor calculado es menor que el valor crítico, no existen diferencias significativas al nivel de 0.05 entre los datos obtenidos y el valor real.

En la Tabla XII se exponen los resultados para esta prueba de significación.

TABLA XII.- Resultados de la prueba de significación

	μ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	X ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	σ	$ t_{\text{calculado}} $	$t_{\text{crítico, 0.05}}$	Diferencia
COBRE	13.14	13.64	1.45	0.93	2.78	No
ZINC	51.30	49.83	2.18	2.23	2.78	No

Por los resultados obtenidos, se establece que no existen diferencias significativas entre los valores experimentales y los reales, tanto para el Cu como para el Zn, a un nivel de significancia de 0.05.

Estos resultados confirman la buena exactitud y precisión que permite alcanzar el método propuesto para la digestión de muestras vegetales empleando ácido nítrico, reactores cerrados y energía de microondas como fuente de calentamiento.

4.3.2.- SUELOS

Existen diversos métodos para la extracción de elementos metálicos en muestras de suelo, pero en general todos son excesivamente largos, aunque la digestión se realice a presión.

La acción del horno de microondas en la digestión de muestras presenta numerosas ventajas frente a los sistemas térmicos tradicionales, ya que el calentamiento se realiza debido a la polarización interna de las moléculas que aumenta con el carácter dipolar y además, se produce una disolución más eficaz de la muestra por el mejor contacto entre los ácidos y las muestras, disminuyéndose el tiempo de digestión enormemente (CARBONELL, 1990).

Se han desarrollado numerosos métodos para la digestión de muestras de suelo, rocas, sedimentos y lodos de depuradoras utilizando la energía de microondas como fuente de calentamiento.

NADKARNI (1984) realizó la determinación de metales en rocas y sedimentos, empleando una mezcla de agua regia-HF y observó que la disolución de las muestras en un horno de microondas era total en tres minutos. BETTINELLI *et al.* (1989) utilizan la misma mezcla de ácidos para la digestión de rocas, sedimentos y lodos con un programa del horno con cuatro etapas y un tiempo total de 25 min, alcanzando una potencia máxima de 600 W.

Importantes avances en la introducción de muestras sólidas en los sistemas de atomización de las técnicas de espectroscopía atómica, han permitido la simplificación de procedimientos analíticos. Así, MORALES *et al.* (1989) atacan muestras de lodos en reactores cerrados con HNO_3 (3 min) determinando Cd y Pb directamente en la suspensión ("slurry") obtenida.

KRATOCHVIL *et al.* (1990) comparan los resultados obtenidos empleando un método de digestión de suelos convencional (HNO_3 -HF- HClO_4) y microondas (HNO_3 -HF), alcanzando resultados satisfactorios con ambos, pero destacan la rapidez que proporciona el horno de microondas. Experiencias análogas han sido realizadas por NIEUWENHUIZE *et al.* (1991) al comparar la extracción de muestras de suelos, sedimentos y lodos con agua regia en reflujo y con microondas.

HEWITT *et al.* (1990) emplean el sistema HNO_3 -microondas para la disolución de metales de suelos y sedimentos obteniendo recuperaciones completas para un elevado número de elementos.

Dos mezclas de reactivos han sido ensayadas por BETTINELLI *et al.* (1991) para la extracción de metales de muestras de lodos: agua regia-HF y agua regia. Ambas digestiones conducen a buenas recuperaciones, salvo en el caso del agua regia para los macroconstituyentes. FENG *et al.* (1994) comparan la eficiencia del HNO_3 , HNO_3 -HF y agua regia en la digestión de muestras de sedimentos y polvo, obteniendo en todos los casos una buena extracción del Cd y Pb.

KUBRAKOVA *et al.* (1992) utilizan la mezcla HNO_3 -HCl-HF- H_2O para disolver suelos y polvo y determinar posteriormente once metales.

La mayor parte de los trabajos desarrollados utilizando hornos de microondas emplean reactores cerrados para digerir las muestras, pero CHAKRABORTI *et al.* (1993) recientemente han propuesto una micro-digestión de muy diversos tipos de matrices (suelos, sedimentos, material vegetal, tejido animal, etc.) en viales abiertos de teflón, llegando a digerir hasta 100 muestras simultáneamente, y alcanzando resultados satisfactorios con una mezcla HNO_3 - H_2O_2 , y en algunos casos incorporando agua regia-HF.

En este apartado se establecerá un método de extracción de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en muestras de suelo que proporcione resultados exactos y precisos, utilizando la energía de microondas como fuente de calentamiento. Se debe recordar, que no se pretende extraer los contenidos totales de dichos metales, sino la fracción definida previamente como *pseudo-total*, la cual representa más correctamente el contenido metálico potencialmente disponible a lixiviados naturales y procesos biológicos (COTTENIE *et al.*, 1984; HEWITT *et al.*, 1990).

El esquema de trabajo seguido es el siguiente: comparación de diferentes mezclas de reactivos y programas de calentamiento, selección de un método y optimización del mismo mediante el estudio de las variables que influyen en la digestión por microondas: potencia de la radiación, tiempo de exposición a la radiación, peso de muestra y volumen de reactivos.

La determinación de los elementos metálicos objeto de estudio se realiza por espectroscopía de absorción atómica con llama y/o con atomización electrotrémica, tal como se expone en el capítulo IV.

a) COMPARACIÓN DE MÉTODOS DE DIGESTIÓN POR MICROONDAS

Se ensayan los siguientes métodos de digestión por microondas, los cuales presentan diferentes mezclas de reactivos y programas de calentamiento:

→ **Método A:** Este método es recomendado por el fabricante del horno de microondas para la extracción de elementos metálicos de muestras de lodos de depuradoras, y consiste en: 0.2 g de muestra se transfieren al reactor y se adicionan 3 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$ y 2 mL de $\text{HCl}(\text{c})$, se cierra e introduce en el horno de microondas. El programa de calentamiento tiene tres etapas: 4 min a 300 W, 1 min a 600 W y 3 min a 0 W. Esta última etapa constituye la etapa de *ventilación*, la cual se aconseja introducir en todos los programas de calentamiento. Se abren los reactores, después de enfriarlos en baño de agua, se filtra la disolución resultante (Whatman N°40) y se enrasa a 25 mL con agua milli-Q (VISINONI *et al.*, 1990).

→ **Método B:** Método igualmente propuesto por el fabricante para la extracción de metales en muestras de suelo (VISINONI *et al.*, 1990). Se pesan 0.2-0.25 g de muestra y se adicionan, en el reactor, 2 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$ y 0.25 mL de $\text{H}_2\text{O}_2(\text{c})$. Se cierra e introduce en el horno y se someten al siguiente programa: 6 min a 300 W, 1 min a 0 W, 2 min a 600 W y 3 min de ventilación. A continuación se tratan de igual manera que en el método anterior.

→ **Método C:** se pesan 0.2-0.25 g de muestra y se le añaden 4 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$. Se cierran los reactores en la unidad correspondiente y una vez en el horno se aplica el programa de calentamiento: 6 min a 300 W, 2 min a 400 W, 1 min a 600 W, 2 min a 250 W y 3 min a 0 W. Una vez finalizado, se enfrían, filtran (Whatman N°40) y enrasan a 25 mL con agua milli-Q (HEWITT *et al.*, 1990).

→ **Método D:** se pesan 0.2 g de muestra y se transfiere a los reactores de digestión. Se adicionan 3 mL de $\text{HCl}(\text{c})$ y 1 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$ (*agua regia*). Después de cerrarlos se introducen en el horno y se someten al programa descrito a continuación: 2 min a 300 W, 4 min a 450 W, 1 min a 600 W y 3 min a 0 W. Se enfrían los reactores, se

filtra la disolución resultante (Whatman N°40) y se llevan a un volumen final de 25 mL con agua milli-Q (NIEUWENHUIZE *et al.*, 1991).

En la Tabla XII se esquematizan estos métodos de digestión.

TABLA XIII.- Resumen de los métodos de digestión por microondas estudiados

MÉTODO	REACTIVOS	PROGRAMA DEL HORNO DE MICROONDAS	
		Tiempo (min)	Potencia (W)
MÉTODO A	3mL HNO ₃ (c) 2mL HCl(c)	4	300
		1	600
		3	0
MÉTODO B	2mL HNO ₃ (c) 0.25mL H ₂ O ₂ (c)	6	300
		1	0
		2	600
		3	0
MÉTODO C	4mL HNO ₃ (c)	6	300
		2	400
		1	600
		2	250
		3	0
MÉTODO D	3mL HCl(c) 1mL HNO ₃ (c)	2	300
		4	450
		1	600
		3	0

Para estudiar la *exactitud* y *precisión* de cada uno de los métodos determinamos, en primer lugar, las recuperaciones analíticas.

Para el estudio de las recuperaciones analíticas se seleccionan dos muestras de suelo, previamente analizadas, una con niveles bajos de Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn y otra con niveles altos. A continuación a seis alícuotas de dichas muestras se les adiciona, antes de su digestión, cantidades conocidas de patrones de estos elementos. Esta concentración adicionada es del orden del contenido presente inicialmente en la muestra.

Los porcentajes de recuperación medios obtenidos para cada método, al igual

que los coeficientes de variación medios de cada serie se recogen en la Tabla XIV.

TABLA XIV.- Estudio de la recuperación analítica

Elemento	METODO A				METODO B			
	MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 1		MUESTRA 2	
	% R	% CV	% R	% CV	% R	% CV	% R	% CV
Cd	99	6.8	97	4.5	98	5.9	104	3.4
Co	89	4.0	98	3.6	101	6.2	94	6.4
Cr	78	9.7	82	5.3	84	7.5	77	6.8
Cu	95	8.6	96	6.2	112	11.3	106	5.3
Fe	82	12.2	92	9.0	78	9.4	88	4.1
Mn	104	8.5	101	6.5	108	8.8	101	3.4
Ni	48	12.6	50	10.5	89	13.7	84	8.3
Pb	86	11.7	95	8.7	118	14.3	112	11.2
Zn	82	8.7	88	5.8	102	9.8	103	4.9

Elemento	METODO C				METODO D			
	MUESTRA 1		MUESTRA 2		MUESTRA 1		MUESTRA 2	
	% R	% CV	% R	% CV	% R	% CV	% R	% CV
Cd	90	4.7	96	3.9	87	8.9	96	6.2
Co	111	8.1	109	4.3	91	4.7	101	3.2
Cr	86	5.3	87	2.9	85	7.4	79	5.3
Cu	89	3.7	92	3.5	98	2.9	96	3.3
Fe	109	7.9	94	4.7	51	13.5	64	6.4
Mn	88	8.1	95	7.8	98	3.3	94	4.1
Ni	107	6.4	106	5.3	61	8.3	57	6.2
Pb	102	8.5	92	5.5	110	6.6	108	5.9
Zn	91	4.7	89	3.9	78	8.0	81	7.3

Para el *método A* los porcentajes de recuperación están comprendidos entre 78%-104%, aunque para el Ni es del 50%, con unos coeficientes de variación del 4%-13%. El *método B* entre 77% y 118%, con una precisión que varía desde el 4% al 14%. Para el *método C* se obtienen recuperaciones del 87%-111%, y coeficientes de variación entre el 3% y 8%. Recuperaciones del 51%-110%, con variaciones del 3-13%, son alcanzadas con el *método D*.

En general, los métodos que permiten extraer los metales analizados de una forma más cuantitativa son el *A* y el *C*, pero el primero de ellos presenta una menor precisión. Inicialmente se elige el *método C*, ya que se puede considerar que sus porcentajes de recuperación, para todos los metales, están comprendidos en el intervalo óptimo del 90%-110%, y sus coeficientes de variación son inferiores al 10%.

Se investigó a continuación la exactitud de los métodos mediante dos materiales de referencia certificados obtenidos del *Community Bureau of Reference* (BCR, CEE): uno de suelo -BCR 141, *calcareous loam soil*- y otro de sedimento -CRM 277, *estuarine sediment*-. Se eligieron estos dos tipos de materiales por la imposibilidad de adquirir material certificado de suelo de características más similares a nuestras muestras reales, ya que estaban agotados.

Estos dos materiales presentan distintos niveles de los metales bajo estudio. Así, el BCR 141 (suelo) tiene niveles inferiores a los encontrados en el CRM 277 (sedimento).

Debemos indicar que ambos materiales de referencia no tienen certificados los contenidos de *todos* los metales que nos interesan, pero en este caso el BCR proporciona un *rango orientativo* y los niveles obtenidos al realizar la extracción en *agua regia*, con lo que podemos realizar una buena estimación de todos los metales analizados.

Este estudio se realizó preparando, para cada método, dos series (una para cada material certificado) de seis alícuotas, pesadas exactamente ($\approx 0.3000\text{g}$), que se sometieron a todo el proceso de extracción. A continuación se analizaron por espectroscopía de absorción atómica de llama o atomización electrotrémica en las condiciones previamente optimizadas. Una vez cuantificadas las muestras, se estudió la presencia de posibles valores anómalos (*outliers*) haciendo uso de la prueba *Q de Dixon* (MILLER *et al.*, 1993), rechazándolos en el caso de confirmar su existencia.

Para evaluar la validez del método ensayado se siguió el criterio establecido en la información proporcionada por el Community Bureau of Reference (BCR, 1982), explicado en el apartado 4.3.1 del presente capítulo. Todos los datos necesarios para los cálculos figuran en la documentación que el BCR proporciona con el material de referencia (BCR, 1983; BCR, 1988).

En la Tabla XV se muestran los valores medios obtenidos (\pm intervalo de confianza) para cada método de digestión y el *rango satisfactorio*, habiendo comprobado previamente que nuestros resultados son perfectamente comparables con los valores certificados (*repetibilidad*). En los casos en que el contenido del metal no está certificado, indicamos el *rango orientativo* o rango de concentración para la extracción en *agua regia*.

TABLA XV.- Estudio de la exactitud. Materiales de referencia

	BCR 141 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	Rango satisfactorio	Rango orientativo	Valor obtenido			
			MÉTODO A	MÉTODO B	MÉTODO C	MÉTODO D
Cd	0.36 \pm 0.53	—	0.29 \pm 0.76	0.25 \pm 0.41	0.31 \pm 0.85	0.19 \pm 0.56
Co	—	7.4 - 11.0	11.47 \pm 1.47	20.85 \pm 1.97	13.60 \pm 1.52	14.07 \pm 2.91
Cu	32.59 \pm 5.26	—	33.31 \pm 2.10	33.22 \pm 0.90	34.73 \pm 1.32	34.52 \pm 2.19
Cr	—	37.6 - 67.6	24.37 \pm 3.80	30.64 \pm 1.47	38.66 \pm 3.02	42.11 \pm 7.31
Fe ^(*)	—	22.0 - 25.4	16.40 \pm 0.91	14.7 \pm 1.31	19.81 \pm 1.67	22.10 \pm 0.70
Mn	—	432 - 569	516.1 \pm 8.2	508.3 \pm 8.9	507.4 \pm 9.1	516.1 \pm 10.9
Ni	—	18.5 - 35.0	19.23 \pm 4.32	42.46 \pm 1.22	33.16 \pm 3.39	35.01 \pm 5.84
Pb	29.42 \pm 9.42	—	39.37 \pm 3.83	36.84 \pm 5.83	31.01 \pm 5.07	35.72 \pm 5.67
Zn	81.27 \pm 13.18	—	71.29 \pm 10.6	77.18 \pm 15.8	75.19 \pm 7.1	79.33 \pm 5.78
	CRM 277 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)					
	Rango satisfactorio	Rango orientativo	Valor obtenido			
			MÉTODO A	MÉTODO B	MÉTODO C	MÉTODO D
Cd	11.88 \pm 1.3	—	10.73 \pm 0.30	13.72 \pm 0.33	12.09 \pm 0.84	9.35 \pm 0.95
Co	—	15.0 - 19.8	17.47 \pm 5.86	18.30 \pm 7.23	20.61 \pm 3.13	14.32 \pm 5.79
Cu	101.7 \pm 6.1	—	100.8 \pm 0.3	101.8 \pm 3.4	103.9 \pm 2.6	101.9 \pm 7.4
Cr	191.9 \pm 21.2	141 - 155	104.5 \pm 7.0	113.2 \pm 6.5	119.0 \pm 4.3	124.9 \pm 11.2
Fe ^(*)	—	41.3 - 42.1	36.3 \pm 0.8	35.02 \pm 2.56	33.18 \pm 1.05	27.14 \pm 2.93
Mn ^(*)	—	1.52 - 1.62	1.52 \pm 0.04	1.53 \pm 0.02	1.51 \pm 0.03	1.44 \pm 0.03
Ni	43.37 \pm 4.11	—	41.24 \pm 1.90	43.89 \pm 2.57	47.07 \pm 2.01	48.45 \pm 2.85
Pb	145.8 \pm 8.5	—	153.4 \pm 7.2	152.0 \pm 6.3	148.6 \pm 7.8	152.3 \pm 4.5
Zn	546.8 \pm 44.5	—	600.7 \pm 31.9	593.8 \pm 44.8	558.9 \pm 32.8	582.8 \pm 46.2

(*) expresado en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Se alcanzan diferentes resultados para los materiales certificados dependiendo del método de extracción, e incluso un método puede extraer cuantitativamente un elemento de uno de ellos y del otro no, lo cual se debe a la distinta naturaleza de los materiales de referencia.

Basándose únicamente en los datos obtenidos para las muestras certificadas nos resulta difícil seleccionar un método de digestión, pero teniendo en cuenta los resultados de las recuperaciones analíticas con muestras reales y los coeficientes de variación, se considera apropiada la elección del *método C* que utiliza como reactivo el HNO_3 y un programa de calentamiento con cuatro etapas, siendo necesaria su optimización.

b) OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN SELECCIONADO

El calentamiento de una muestra en un horno de microondas es proporcional a la potencia suministrada y al tiempo de irradiación, y disminuye con la cantidad de muestra y, en general, con la carga del horno. Por ello, el trabajo con hornos de microondas implica la optimización de una serie de parámetros que intervienen en este proceso, los cuales son: tiempo de digestión, potencia de la radiación de microondas aplicada, cantidad de muestra y volumen de ácido empleados en la digestión (CARBONELL, 1990; VIDAL, 1990).

La energía de microondas es igualmente dividida entre cada una de las unidades de carga presentes en la cavidad del horno, por lo que si variamos esta carga, la cantidad de energía recibida por cada unidad de masa también variará (NADKARNI, 1984; KINGSTON *et al.*, 1986). KOKOT *et al.* (1992) han utilizado técnicas quimiométricas para la optimización de digestiones en microondas.

Estos factores deben ser estudiados para cada tipo de muestra y mezcla de reactivos para poder establecer de una manera correcta un programa de calentamiento del horno.

Para llevar a cabo el estudio del tiempo y potencia de la radiación aplicada se mantienen fijas las dos primeras etapas del programa de calentamiento: 4 min a 300 W y 2 min a 400 W, y variamos el tiempo y potencia de la máxima potencia aplicada a las muestras. KINGSTON *et al.* (1988) recomiendan alcanzar la máxima potencia de una manera gradual, para evitar un incremento brusco de la presión en el interior de los reactores de digestión.

► **Tiempo de digestión:** se pesan exactamente ocho alícuotas de una muestra de suelo (0.4 g), se traspasan a los reactores de digestión donde se humedecen ligeramente y se adicionan 4 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$. Se fija la potencia máxima a 650 W y se ensayan los siguientes tiempos de digestión: 1, 3, 5 y 7 min.

En la Figura 3 se representa el efecto del tiempo de exposición a la radiación de microondas en la extracción de cada uno de los metales analizados. Asimismo, se indica la dispersión de los resultados.

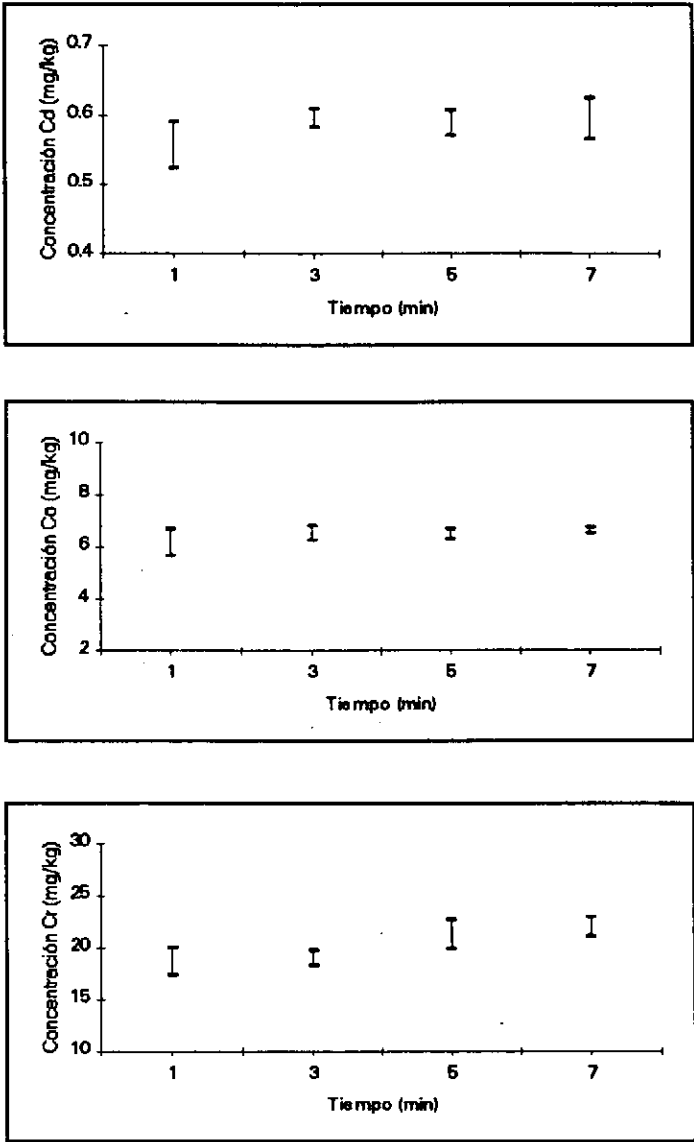


FIGURA 3.- Efecto del tiempo de digestión

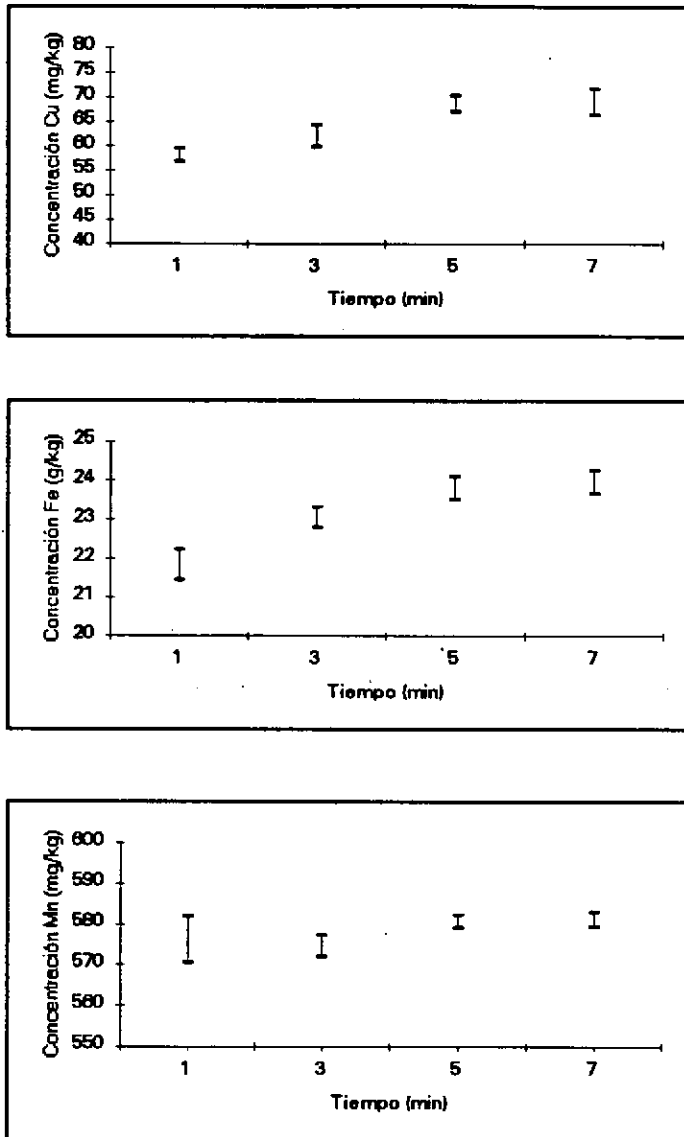


FIGURA 3.- Efecto del tiempo de digestión
(continuación)

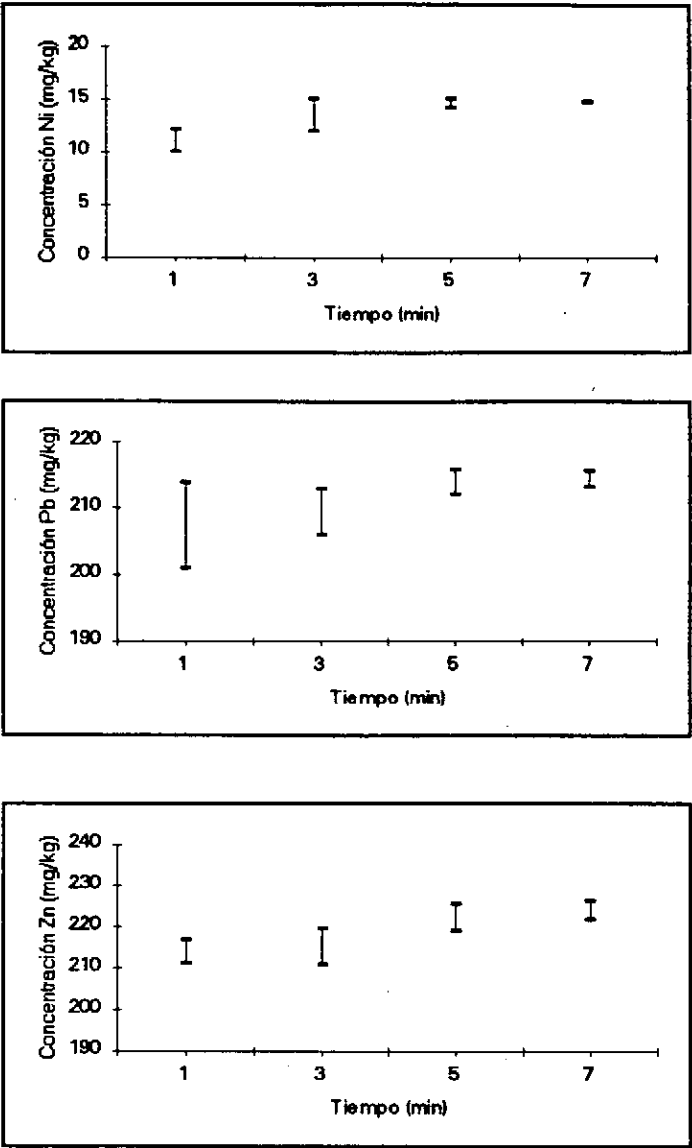


FIGURA 3.- Efecto del tiempo de digestión (continuación)

De los resultados obtenidos se observa que la extracción de todos los metales estudiados aumenta con el tiempo de digestión, no encontrándose diferencias significativas entre 5 y 7 min, y también se aprecia una importante influencia de dicho tiempo en la precisión de los análisis.

Para cada elemento en particular se puede señalar:

- Cadmio: son suficientes 3 min para su completa extracción, alcanzándose una buena precisión para 3 y 5 min ($\%CV < 2\%$), mientras que para 1 y 7 min los coeficientes de variación son del 7%.
- Cobalto: a partir de 3 min se extrae cuantitativamente, con coeficientes de variación entre 2-3%, siendo del 5% para tiempos de 1 min.
- Cromo: con 1 min no se extrae totalmente, presentando además una precisión del 7%, siendo necesarios al menos 5 min (4%).
- Cobre: a partir de 5 min se recupera satisfactoriamente y se alcanza una buena reproducibilidad ($< 5\%$).
- Hierro: se obtienen resultados análogos con 5 y 7 min, y precisiones del 5%.
- Manganeso: la precisión aumenta considerablemente al aumentar el tiempo llegándose a obtener coeficientes de variación del 1% a partir de 5 min, tiempo suficiente para su completa extracción.
- Niquel: con 3 min se alcanzan extracciones cuantitativas pero poco precisas (10%), mientras que a partir de 5 min la precisión es del 3%.
- Plomo: su extracción aumenta significativamente con el tiempo de digestión al igual que la precisión de los resultados. Se requieren, al menos, 5 min aunque con 7 min la precisión mejora un poco más (3%).
- Zinc: en todos los casos la precisión es buena (2%), siendo su extracción análoga entre 5 y 7 min.

Se consideran 5 min un tiempo suficiente de exposición de las muestras a la máxima potencia de la radiación de microondas, para alcanzar una buena extracción de todos los metales y unos resultados precisos.

► Potencia de la radiación: se fija el tiempo de aplicación de la radiación de microondas en 5 min, y se ensayan las siguientes potencias máximas: 300, 450, 600 y 750 W.

En la Figura 4 se presentan los resultados obtenidos.

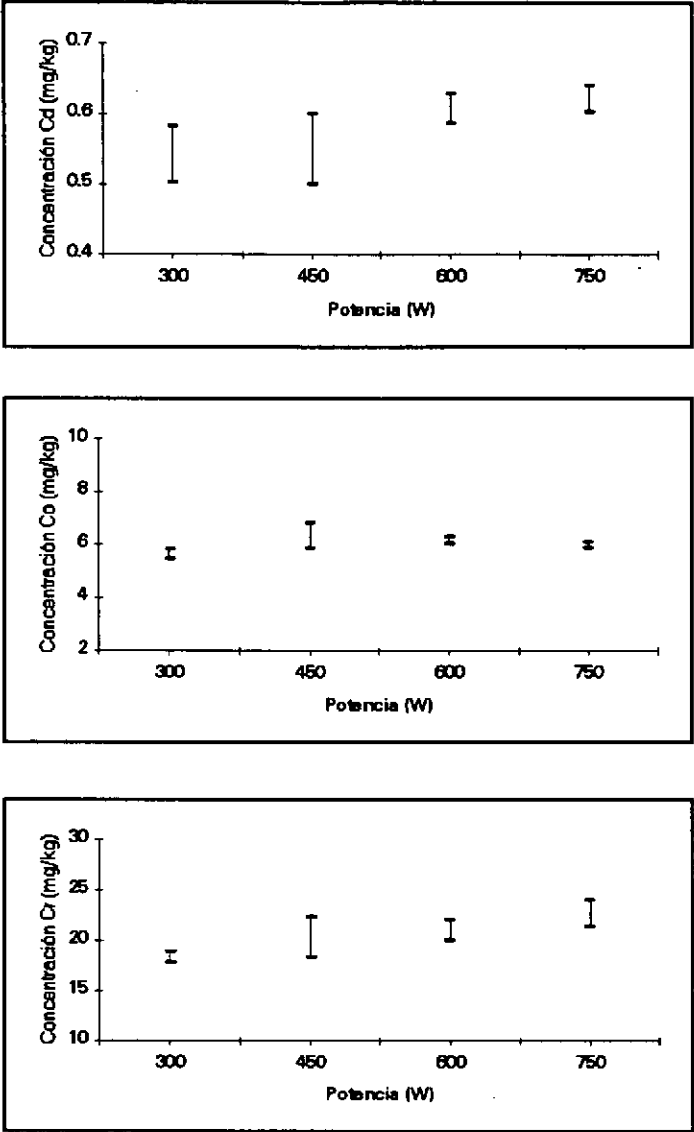


FIGURA 4.- Efecto de la potencia de la radiación de microondas

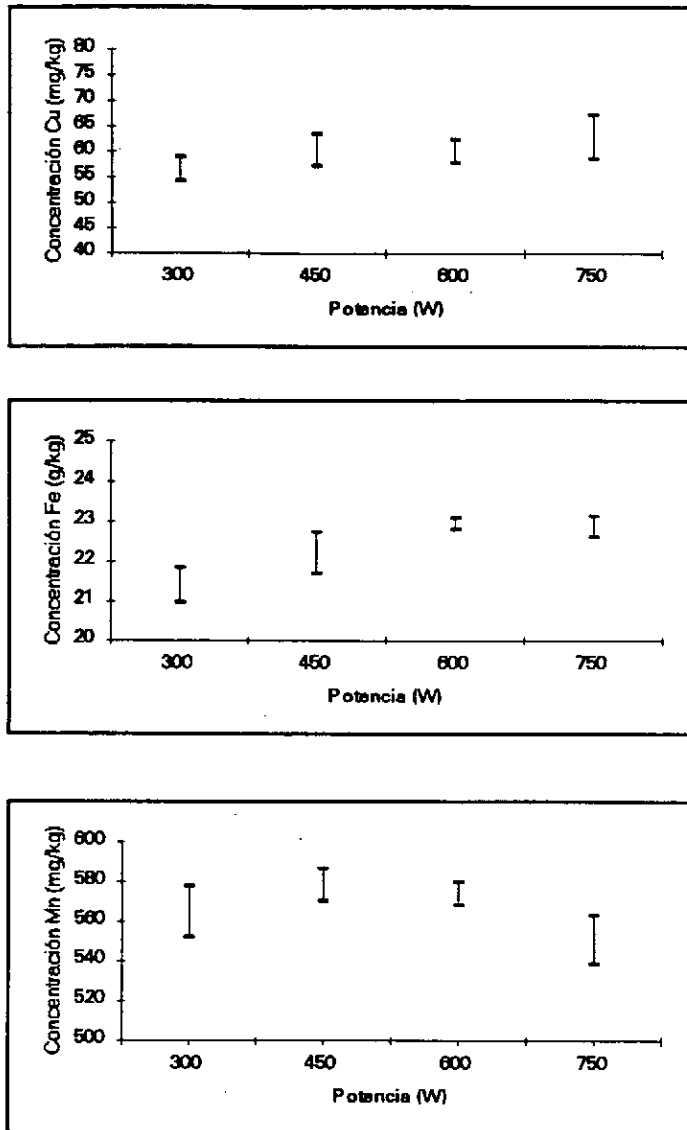


FIGURA 4.- Efecto de la potencia de la radiación de microondas (continuación)

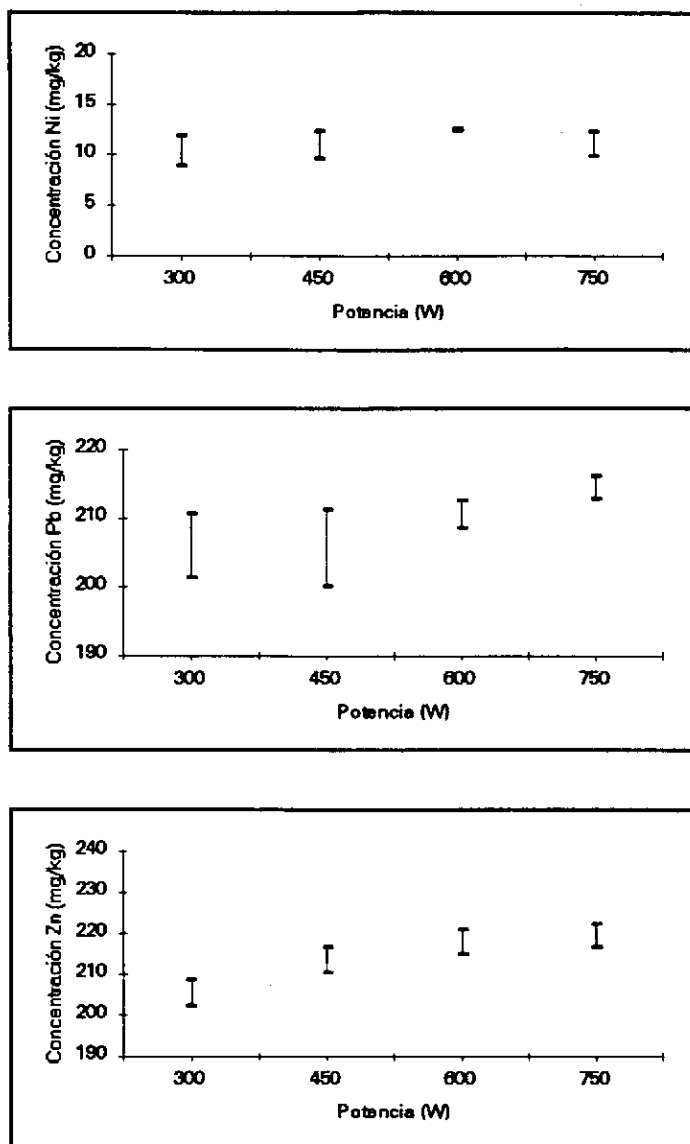


FIGURA 4.- Efecto de la potencia de la radiación de microondas (continuación)

Se observa un efecto importante de la potencia de la radiación en la extracción de los metales y en la precisión de los resultados, al igual que en el caso del tiempo de digestión.

- Cadmio: su extracción aumenta con la potencia y también la reproducibilidad de los análisis. A partir de 600 W se alcanza una buena extracción y precisión (%CV=3%).
- Cobalto: su extracción se ve poco afectada por la potencia de la radiación, apreciándose sólo un ligero aumento. La precisión es buena en todos los casos (<2%).
- Cromo: aumenta con la potencia, siendo suficientes 600 W aunque a 750 W se aprecia un ligero aumento. Para todas las potencias ensayadas la precisión es < 5%.
- Cobre: de 300 W a 450 W aumenta ligeramente su extracción, y potencias mayores influyen poco en su extracción y presentan precisiones análogas (<5%).
- Hierro: el aumento de la potencia incrementa considerablemente su extracción, al igual que la precisión de los resultados. A partir de 600 W su extracción es buena con coeficientes de variación inferiores al 4%.
- Manganeso: se produce un aumento de su extracción al pasar de 300 W a 450 W, se mantiene constante hasta 600 W y a 750 W disminuye la cantidad extraída, al igual que su precisión.
- Níquel: se ve poco influenciado por la potencia de la radiación, siendo prácticamente igual entre 450 y 750 W, con una precisión <3%.
- Plomo: la cantidad extraída aumenta notablemente con la potencia y también la precisión. Resultados similares se obtienen con 600 y 750 W con coeficientes de variación <3%.
- Zinc: aumento significativo de 300 a 450 W, a partir de aquí sólo un ligero incremento manteniéndose constante su extracción entre 600 y 750 W. La precisión es buena en todos los casos (~2%).

Por todo lo indicado, y buscando la óptima extracción de todos los elementos metálicos determinados, se seleccionan 650 W como la máxima potencia de la radiación de microondas para la digestión de las muestras de suelo.

► **Cantidad de muestra:** para evaluar el efecto de la cantidad de muestra en la extracción de los elementos metálicos se preparan ocho series de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 y 0.8 g de muestra, que se tratan con 4 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$, a una potencia máxima de 650 W durante 5 min.

Los resultados obtenidos se recogen en la Figura 5.

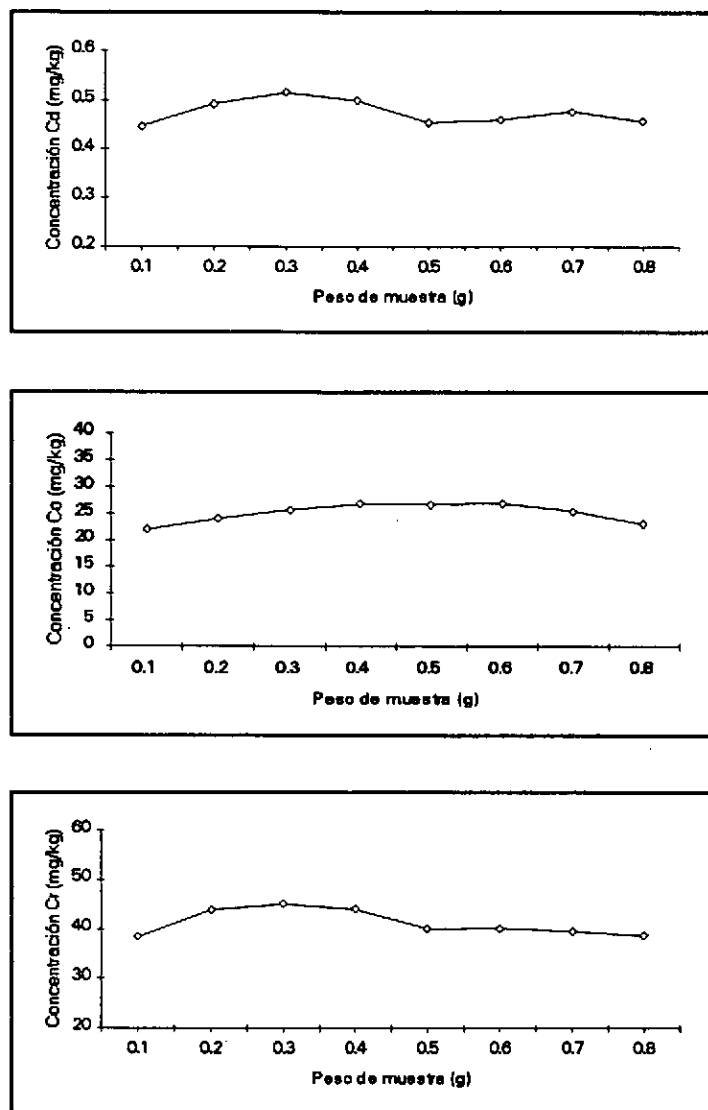


FIGURA 5.- Efecto del peso de muestra

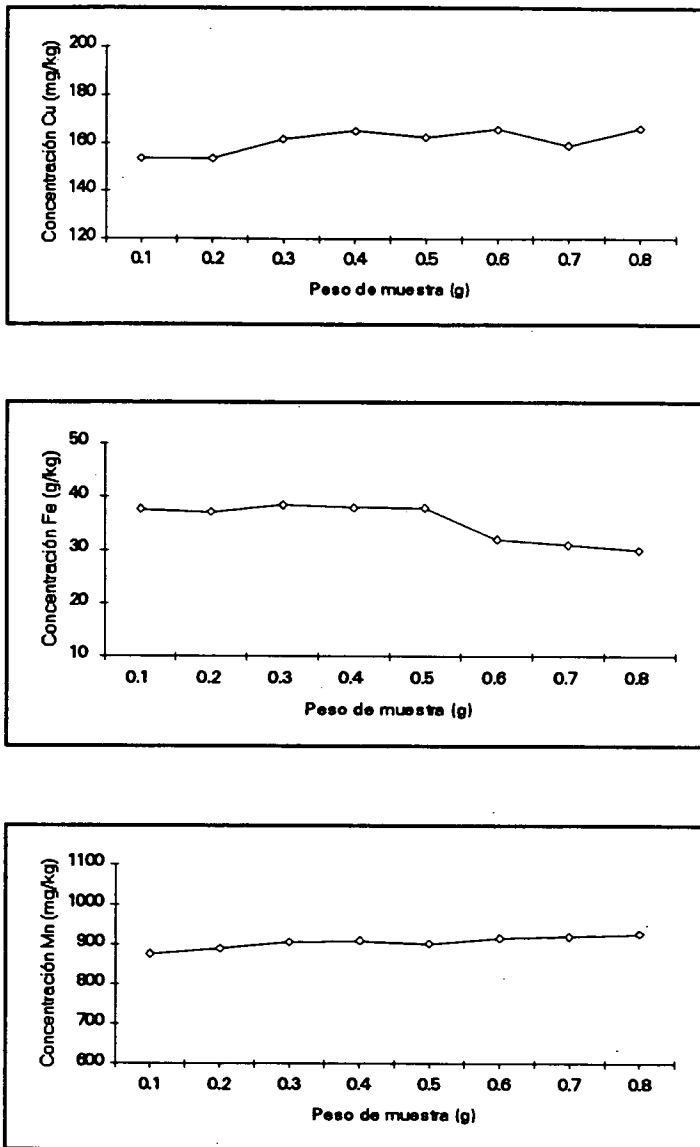


FIGURA 5.- Efecto del peso de muestra
(continuación)

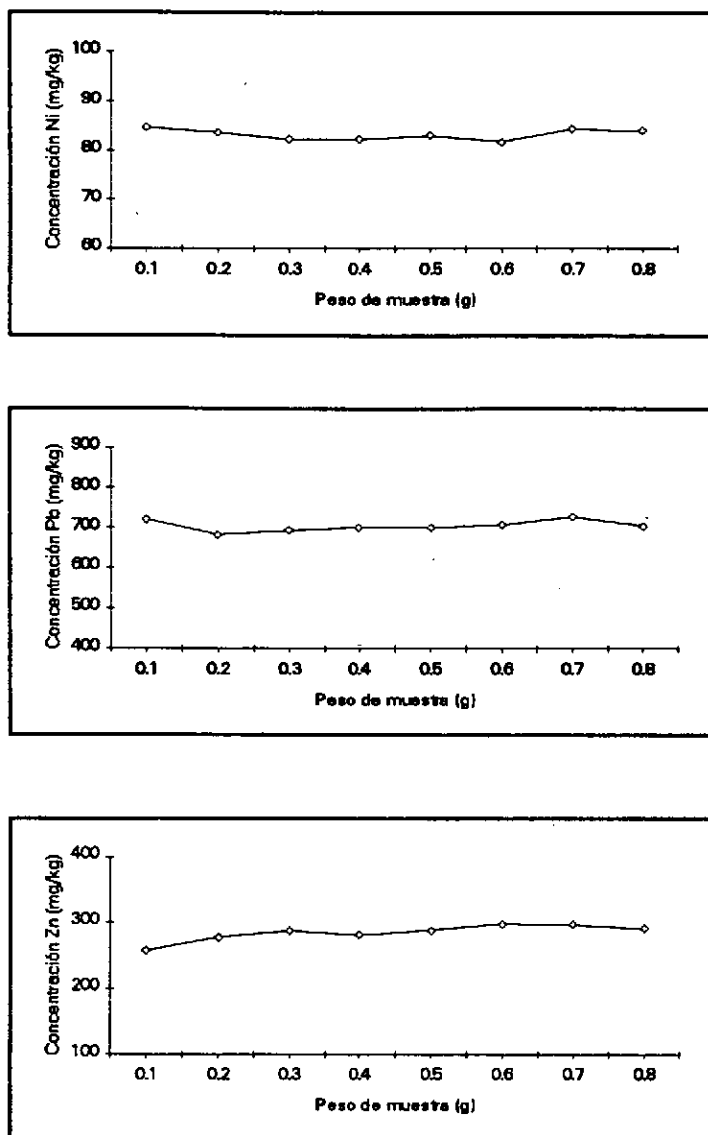


FIGURA 5.- Efecto del peso de muestra
(continuación)

CARBONELL (1990) señala que el aumento de la cantidad de muestra a digerir puede influir negativamente en la extracción de los metales cuando permanece constante el volumen de ácido empleado, compensándose este efecto al aumentar dicho volumen.

En las gráficas presentadas se observa que, utilizando un volumen de ácido nítrico de 4 mL, la recuperación de todos los analitos se ve poco afectada al variar el peso de muestra de 0.1 a 0.8 g. En general, se aprecian pequeñas variaciones no significativas debidas, probablemente, a la heterogeneidad de la muestra.

Se puede destacar las siguientes observaciones:

- Hierro: su extracción es la más influenciada por el incremento del peso, siendo constante hasta 0.5 g y disminuyendo considerablemente para pesos mayores.
- Cadmio: su extracción es similar para cantidades de muestra entre 0.2 y 0.4 g, decreciendo ligeramente cuando se toman pesos mayores.
- Cromo: su comportamiento es análogo al cadmio. Para pesos entre 0.2-0.4 g la cantidad extraída es constante y a partir de 0.5 g experimenta un pequeño descenso.

Se toman 0.3 g como la cantidad óptima de muestra a digerir cuando se someten, simultáneamente, ocho reactores de digestión al programa de calentamiento del horno de microondas.

► Volumen de ácido: una vez establecido el peso óptimo de muestra, se estudia el volumen de ácido necesario para su completa extracción. Para ello se preparan ocho series de 0.3 g con los siguientes volúmenes de HNO_3 : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 y 9 mL, respectivamente. Se mantiene la potencia y tiempo de digestión seleccionados.

Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.

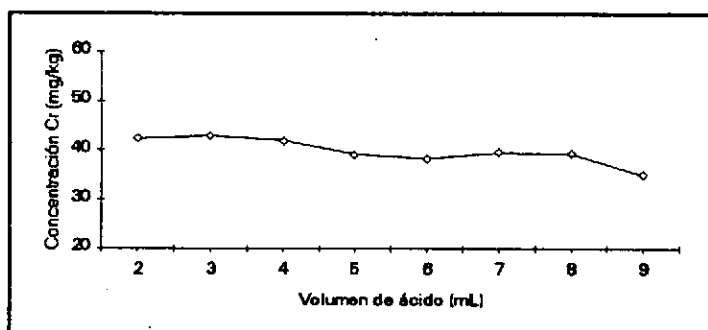
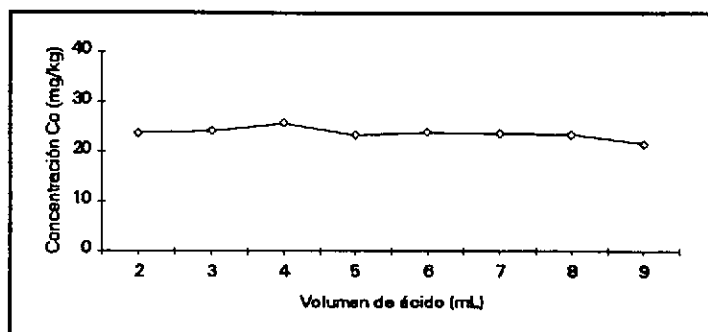
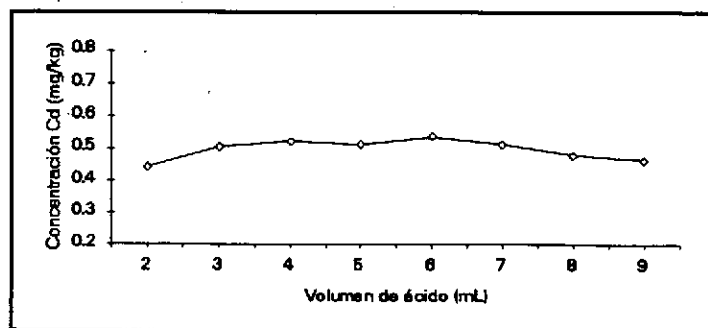


FIGURA 6.- Efecto del volumen de HNO_3

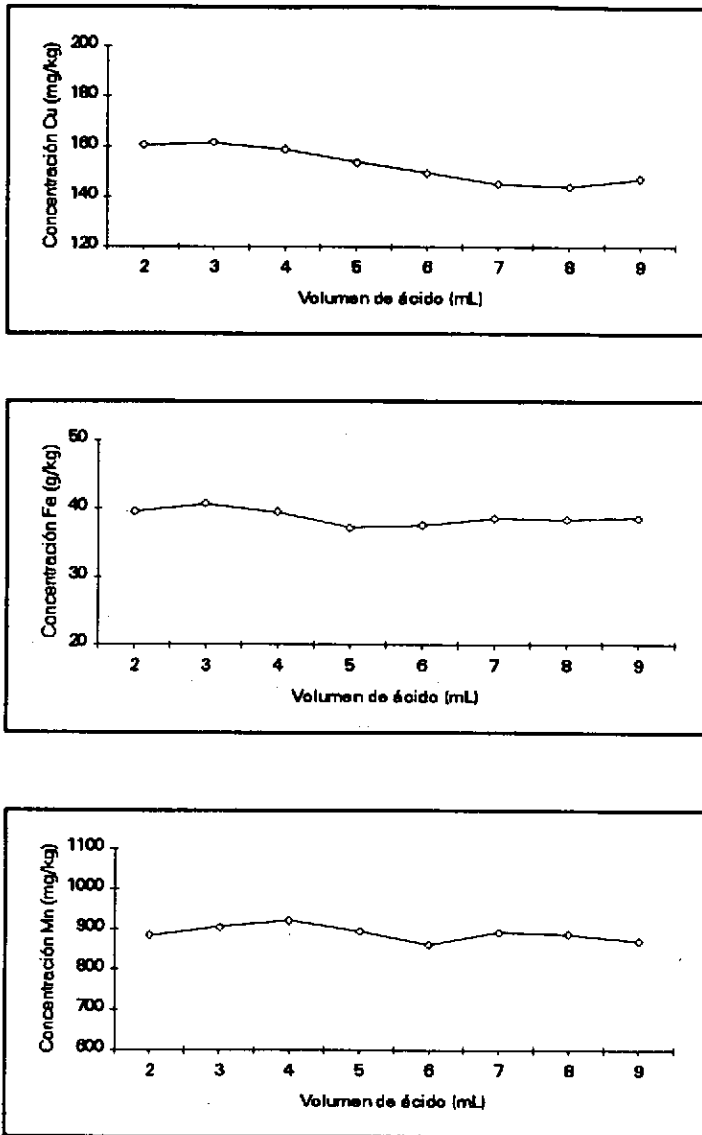


FIGURA 6.- Efecto del volumen de HNO_3
(continuación)

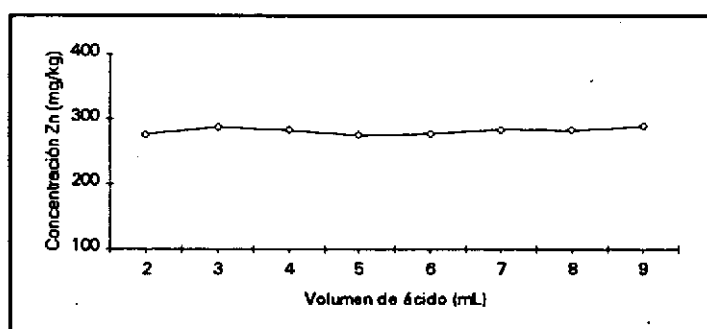
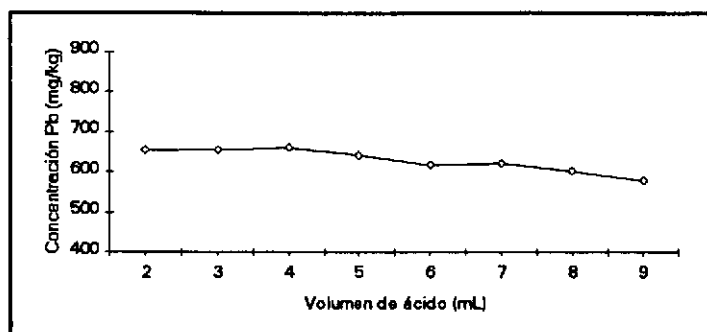
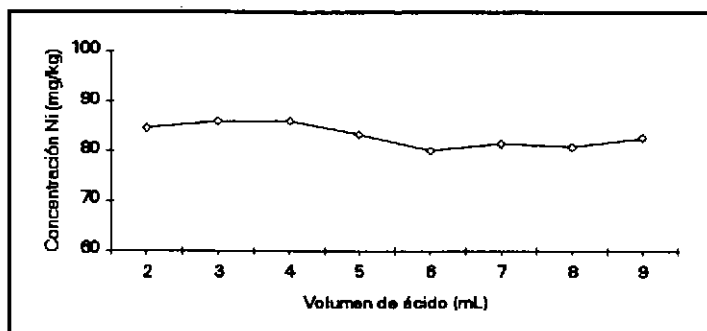


FIGURA 6.- Efecto del volumen de HNO_3
(continuación)

Es importante establecer la relación peso de muestra/volumen de ácido óptima para la completa extracción de todos los elementos investigados.

Volúmenes pequeños pueden ser insuficientes para la total disolución de los metales. Al aumentar el volumen de ácido se incrementa la carga total en el horno de microondas, por lo que la cantidad de radiación absorbida por cada unidad de carga será menor, ya que la potencia aplicada permanece constante. Esto puede repercutir desfavorablemente en la completa extracción de los elementos metálicos.

En la figuras expuestas se aprecia que, para 0.3 g de muestra y variando los volúmenes de ácido nítrico de 2 a 9 mL, la extracción de todos los elementos disminuye cuando el volumen de reactivo es muy grande.

Se indican para cada elemento las siguientes observaciones:

- Cadmio: 2 mL de ácido nítrico no lo extraen por completo, entre 3 y 6 mL permanece constante y para volúmenes mayores vuelve a disminuir.
- Cobalto: su extracción se ve poco afectada por el aumento del volumen de ácido, apreciándose únicamente un ligero descenso para los máximos volúmenes ensayados.
- Cromo: de 2 a 4 mL de ácido permiten su completa extracción, y a partir de aquí empieza a disminuir la cantidad extraída, pronunciándose este efecto al emplear 9 mL.
- Cobre: su extracción no se ve afectada cuando se emplean 2-4 mL de ácido, pero volúmenes mayores causan una significativa disminución de la cantidad de cobre extraída.
- Hierro: la cantidad de hierro extraída es óptima cuando se utilizan de 2 a 4 mL de HNO_3 , volúmenes mayores producen resultados ligeramente inferiores.
- Manganeso: son necesarios entre 3 y 5 mL para su completa extracción, apreciándose un leve descenso cuando se aumenta el volumen.
- Níquel: se puede emplear hasta 4 mL de ácido, ya que para volúmenes mayores disminuye claramente la cantidad extraída, no pronunciándose este efecto al pasar de 6 a 9 mL.
- Plomo: de 2 a 4 mL de ácido permiten su correcta extracción, y a medida que se aumenta el volumen disminuye gradualmente la cantidad extraída.
- Zinc: prácticamente no se ve afectado por la variación del volumen de ácido.

Se comparan los resultados obtenidos para cada uno de los elementos metálicos y se elige el menor volumen de ácido que permite alcanzar, una correcta extracción. De esta manera, se pretende conseguir valores bajos de blancos al igual que un ahorro en el consumo de reactivos, dado el elevado número de muestras a analizar y el alto costo de los ácidos suprapur.

Se elige un volumen de 3 mL de $\text{HNO}_3(\text{c})$ para llevar a cabo la digestión de las muestras de suelo en horno de microondas.

c) MÉTODO DE DIGESTIÓN PROPUESTO

Una vez optimizadas las variables más importantes que influyen en la digestión con horno de microondas, se establece el siguiente procedimiento:

→ Se pesan exactamente 0.3000 g de muestra, se traspasan a un reactor de digestión donde se humedece ligeramente (0.2 mL H_2O) y se adicionan 3 mL de HNO_3 60% (Suprapur). Se cierra en la unidad a presión controlada y se introduce en el horno de microondas, insertado en el carrusel. Siempre se deben realizar todas las digestiones con el carrusel completo, con capacidad para ocho reactores, ya que las variables han sido optimizadas en estas condiciones y no se debe variar la carga total del horno.

A continuación se someten al programa de calentamiento presentado en la Tabla XVI. Al finalizar, se enfrían en un baño con corriente de agua, se abren en el módulo correspondiente, se filtran (Whatman N°40) y se llevan a un volumen final de 20 mL con agua milli-Q.

En las disoluciones así obtenidas, o diluidas convenientemente cuando es necesario, se realiza la determinación de cobalto, cromo, cobre, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc por espectroscopía de absorción atómica de llama. El cadmio se analiza por atomización electrotrémica al igual que el cobalto, cromo y níquel cuando están presentes en bajas concentraciones, no cuantificables por llama.

TABLA XVI.- Programa del horno de microondas

TIEMPO (min)	POTENCIA (W)
4	300
2	400
5	650
2	250
3	0

Es importante comprobar que no se producen pérdidas durante la digestión de las muestras. Para ello se pesan los reactores de digestión, cerrados y conteniendo la muestra y reactivos, antes de someterlos al programa del horno y después de finalizado, una vez fríos. Esta experiencia se realiza en aproximadamente 30 muestras, y se obtiene una diferencia media entre el peso inicial y final de 0 g. Se verifica, por tanto, lo adecuado del sistema reactores cerrados-horno de microondas para la extracción de cualquier tipo de elemento, incluyendo los más volátiles.

Para evaluar el método propuesto se debe estudiar su exactitud y precisión.

c.1) *Exactitud*

Para el estudio de las *recuperaciones analíticas* en primer lugar se seleccionan dos muestras de suelo, previamente analizadas, una con niveles bajos de Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn y otra con niveles altos. A continuación se toman seis alícuotas de dichas muestras y a las que se adicionan, antes de su digestión, cantidades conocidas de patrones de estos elementos. Esta concentración adicionada es del orden del contenido presente inicialmente en la muestra.

Una vez sometidas a todo el procedimiento analítico, se cuantifican y calculan los porcentajes de recuperación.

En la Tabla XVII se presentan los resultados medios obtenidos. Se observa que todos los porcentajes de recuperación alcanzados se encuentran dentro del intervalo óptimo del 90-110%.

TABLA XVII.- Estudio de la recuperación analítica

Elemento	MUESTRA 1			
	Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			% Recuperación
	[] inicial	[] añadida	[] final	
Cd	0.10	0.10	0.19	85
Co	6.02	10.00	17.26	111
Cr	33.48	30.00	61.41	96
Cu	27.30	30.00	58.10	103
Fe ^(*)	25.65	10.00	35.87	103
Mn	407.5	400.0	784.1	95
Ni	10.35	15.00	27.00	110
Pb	99.31	166.00	255.0	94
Zn	122.8	133.00	245.6	92
Elemento	MUESTRA 2			
	[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
Cd	0.60	0.60	1.13	89
Co	20.89	25.00	44.34	94
Cr	82.75	80.00	160.9	97
Cu	160.6	133.0	297.7	103
Fe ^(*)	33.11	20.00	54.30	106
Mn	790.5	500.0	1267	96
Ni	75.53	80.00	145.9	88
Pb	633.1	660.0	1340	107
Zn	274.3	300.0	570.3	99

(*) expresado en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Se investigó a continuación la exactitud del método mediante dos *materiales de referencia certificados* obtenidos del *Community Bureau of Reference* (BCR, CEE): uno de suelo -BCR 141, *calcareous loam soil*- y otro de sedimento -CRM 277, *estuarine sediment*-.

Este estudio se realizó preparando dos series, una para cada material certificado, de seis alícuotas, pesadas exactamente ($\sim 0.3000\text{g}$), que se sometieron a todo el proceso de extracción. A continuación se analizaron por espectroscopía de absorción atómica con llama o con atomización electrotérmica, en las condiciones previamente optimizadas. Se estudió la presencia de posibles valores anómalos (*outliers*) en los resultados obtenidos haciendo uso de la prueba *Q de Dixon* (MILLER *et al*, 1993), los cuales se rechazaron en el caso de confirmar su existencia.

Para evaluar estadísticamente los resultados obtenidos se siguió el criterio establecido en la información proporcionada por el *Community Bureau of Reference*

(BCR, 1982), explicado en el apartado 4.3.1 del capítulo III. Todos los datos necesarios para los cálculos figuran en la documentación que el BCR proporciona con el material de referencia (BCR, 1983; BCR, 1988).

Los valores medios (\pm intervalo de confianza) y el *rango satisfactorio*, o cuando el contenido del metal no está certificado el *rango orientativo*, se presentan en la Tabla XVIII. En ella también se recogen los coeficientes de variación para cada serie, y el cociente *valor medio experimental/valor medio certificado* en porcentaje, el cual nos indica la "recuperación" obtenida de la cantidad de analito presente en el material certificado.

TABLA XVIII.- Estudio de la exactitud del método

	BCR 141 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	Valor obtenido	Rango satisfactorio	Rango orientativo	% R	% CV
Cd	0.31 ± 0.02	0.36 ± 0.22	—	86	6.4
Co	11.18 ± 0.86	—	7.4 - 11.0	—	3.9
Cu	32.28 ± 0.42	32.59 ± 5.26	—	99	1.2
Cr	37.38 ± 3.54	—	37.6 - 67.6	—	9.0
Fe ^(*)	19.23 ± 0.48	—	22.0 - 25.4	—	2.4
Mn	545.6 ± 4.5	—	432 - 569	—	0.8
Ni	36.87 ± 0.63	—	18.5 - 35.0	—	4.6
Pb	31.87 ± 1.80	29.42 ± 9.42	—	108	5.4
Zn	73.08 ± 2.54	81.27 ± 13.18	—	90	3.3
	CRM 277 ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)				
	Valor obtenido	Rango satisfactorio	Rango orientativo	% R	% CV
Cd	10.87 ± 0.36	11.88 ± 1.54	—	91	3.5
Co	18.75 ± 1.46	—	15.0 - 19.8	—	9.3
Cu	95.44 ± 0.95	101.7 ± 6.1	—	94	1.0
Cr	140.3 ± 2.1	191.9 ± 21.2	141 - 155	73	3.7
Fe ^(*)	40.73 ± 0.65	—	41.3 - 42.1	—	1.0
Mn ^(*)	1.53 ± 0.01	—	1.52 - 1.62	—	0.7
Ni	44.67 ± 2.57	43.37 ± 4.19	—	103	2.5
Pb	151.0 ± 2.1	145.8 ± 8.5	—	104	1.3
Zn	542.8 ± 6.9	546.8 ± 44.5	—	99	1.2

(*) expresado en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

Se observa que los porcentajes de recuperación (calculados sólo para los contenidos certificados) se encuentran comprendidos en el intervalo óptimo del 90%-110%, con la excepción del caso del Cr, el cual da una recuperación muy baja (73%). HEWITT *et al.* (1990), quienes alcanzan una recuperación del 65%, indican que el ataque de las muestras utilizando el sistema microondas-ácido nítrico no disuelve la matriz de sílice de la muestra; pero si comparamos el valor obtenido con el rango orientativo

vemos como nuestro valor se encuentra en dicho rango. Este contenido representa la fracción metálica potencialmente disponible, considerando este dato más importante, en el presente estudio, que el contenido metálico total.

NADKARNI (1984) no consigue extraer cuantitativamente el Cr al digerir muestras geológicas con una mezcla de agua regia-HF, debido a la presencia de sales muy insolubles de este metal. KUBRAKOVA *et al.* (1992) también indican la dificultad que entraña la extracción de este metal en muestras de suelo, y GRIMSHAW (1989) señala que algunos minerales de cromo son muy resistentes a los ataques ácidos recomendando los métodos de fusión para su total disgregación.

Sin embargo, las recuperaciones analíticas del Cr son satisfactorias ya que el metal es adicionado a las muestras ya en disolución.

Para los elementos no certificados, se aprecia que los resultados obtenidos están dentro del rango orientativo.

En cuanto a los coeficientes de variación todos son inferiores al 5%, menos para el cobalto y cromo que llegan a dar un coeficiente del 9%.

Por todo lo indicado, los resultados obtenidos con los dos materiales de referencia certificados son muy satisfactorios, aún presentado características diferentes entre ellos (suelo y sedimento).

Considerando el estudio de las recuperaciones analíticas y el análisis de los materiales de referencia se puede afirmar que el método propuesto para la digestión de las muestras permite una extracción perfectamente cuantitativa de los metales: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.

c.2) Precisión

La precisión de un análisis o *reproducibilidad* se evalúa mediante el *coeficiente de variación* o desviación estándar relativa, e incluye los errores causados por factores instrumentales, de matriz, de preparación y de manejo de las muestras.

Para evaluar la reproducibilidad del procedimiento analítico completo se

escogen dos muestras, con distintos niveles de los analitos. Se toman ocho alícuotas de las mismas que se someten al proceso de digestión antes de realizar su análisis.

Para cada serie y metal se calculó el valor medio de la concentración y su desviación estándar. Con estos datos se determina el coeficiente de variación correspondiente (Tabla XIX).

TABLA XIX.- Reproducibilidad del método

ELEMENTO	COEFICIENTES DE VARIACIÓN (%)	
	<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>
Co	5.2	2.9
Cu	3.7	2.0
Cr	5.2	2.6
Fe	2.4	1.8
Mn	1.8	1.1
Ni	3.8	1.9
Pb	5.4	3.2
Zn	2.9	1.4

El método propuesto es perfectamente reproducible para todos los metales estudiados, ya que se obtienen coeficientes de variación inferiores al 5%. Se aprecian mayores coeficientes de variación a menores niveles de los analitos, debido a que a valores bajos tienen mayor influencia pequeñas variaciones. A niveles altos de analitos los coeficientes son inferiores al 3%.

Considerando los resultados obtenidos en el estudio de la *exactitud y precisión* se concluye que el método propuesto para la digestión de muestras de suelo empleando HNO_3 y energía de microondas, como fuente de calentamiento, conduce a extracciones cuantitativas y reproducibles de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn. Por tanto, se podrá aplicar satisfactoriamente al estudio de los contenidos metálicos de un conjunto de muestras, tal como se presenta en el capítulo V.

★ Resumen

A continuación se presenta de manera esquematizada (Figuras 7 y 8) los métodos de digestión clásicos, por sonicación y por microondas estudiados para la extracción de metales pesados en muestras de vegetación y suelos.

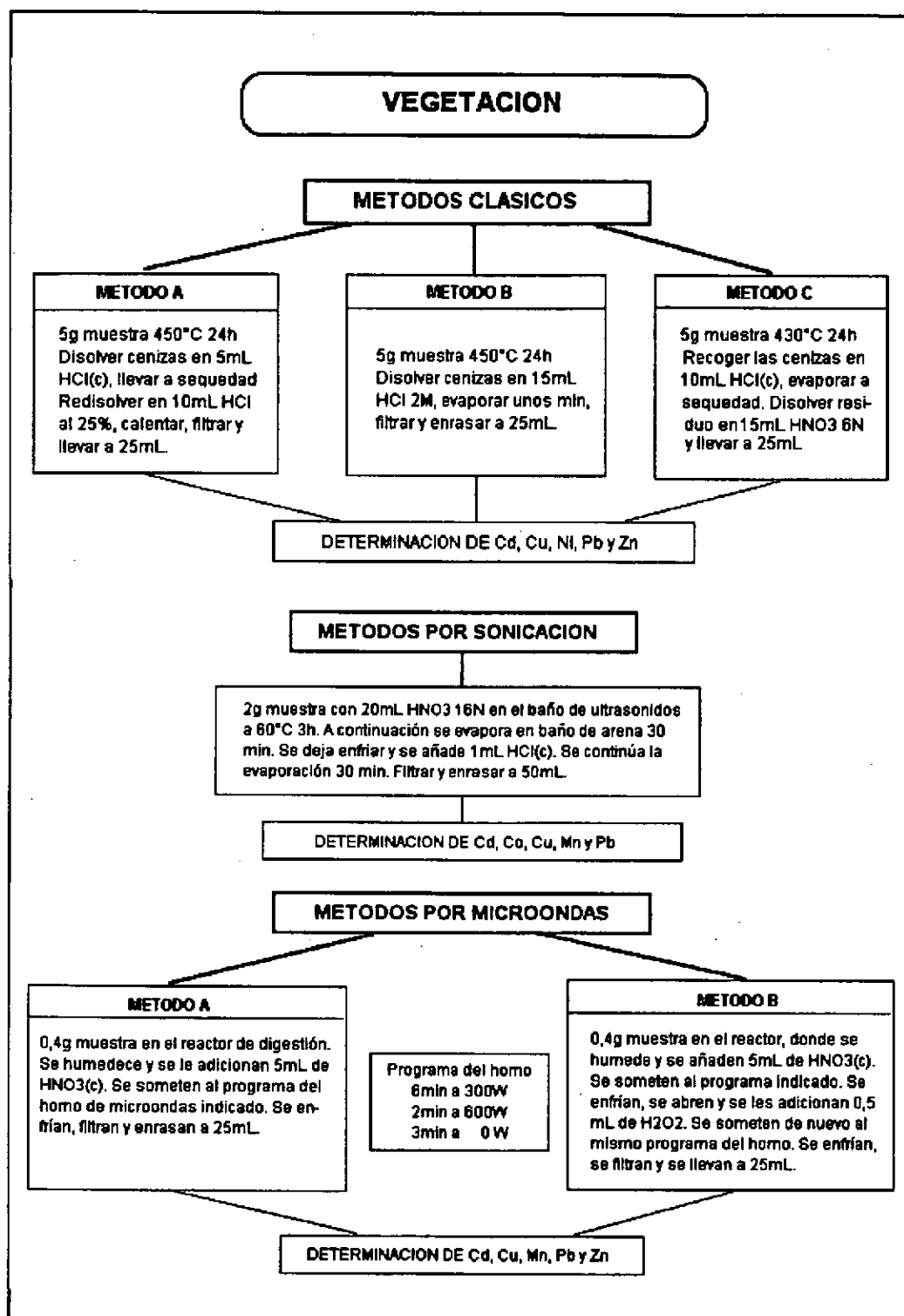


FIGURA 7.- Métodos de digestión estudiados para muestras de vegetación

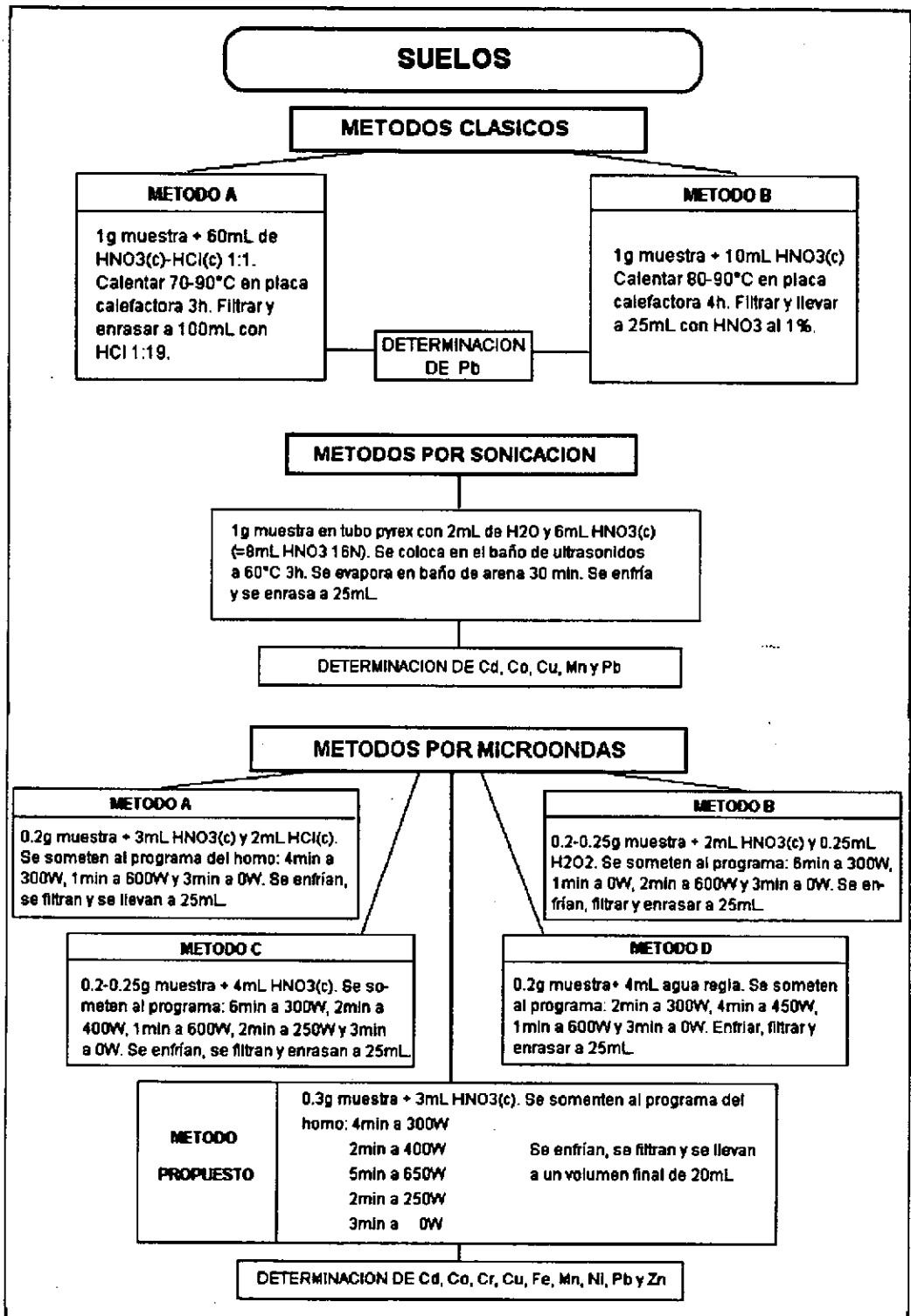


FIGURA 8.- Métodos de digestión estudiados para muestras de suelos

5.- BIBLIOGRAFÍA

- ABRISQUETA, C.; ROMERO, M. (1969). *An. Edaf. Agrobiol.*, **XXVIII**(11-12): 855-867.
- ABU-SAMRA, A.; MORRIS, J.S.; KOIRTYOHAM, S.R. (1975). *Anal. Chem.*, **47**: 1475-1477.
- ALBERICI, T.M.; SOPPER, W.E.; STORM, G.L.; YAHNER, R.H. (1989). *J. Environ. Anal.*, **18**: 115-120.
- ALLEN, S.E. (1989). "Analysis of Vegetation and other Organic Materials" en "Chemical Analysis of Ecological Materials". S.E. Allen, 2^a ed., Blackwell Scientific Publications, Gran Bretaña.
- ALLOWAY, B.J.; JACKSON, A.P.; MORGAN, H. (1990). *Sci. Total Environ.*, **91**: 223-236.
- AL-SALEH, I.A; TAYLOR, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **141**: 261-267.
- ASTM D2974-87. "Annual Book of ASTM Standards".
- BCR (1982). "BCR Information Reference Materials. BCR numbers 60,61,62". Commission of the European Communities, Luxemburgo.
- BCR (1983). "BCR Information Reference Materials. BCR number 141". Commission of the European Communities, Luxemburgo.
- BCR (1988). "BCR Information Reference Materials. BCR numbers 277, 280, 320". Commission of the European Communities, Luxemburgo.
- BARRET, P.; DAVIDOWSKI, L.J. (1978). *Anal. Chem.*, **50**(7): 1021-1023.
- BEAVINGTON, F. (1975). *Environ. Pollut.*, **2**: 211-217.
- BERROW, M.L.; STEIN, W.M. (1983). *Analyst.*, **108**: 277-285.
- BETTINELLI, M.; BARONI, U.; PASTORELLI, N. (1989). *Anal. Chim. Acta*, **225**: 159-174.
- BETTINELLI, M.; BARONI, U. (1991). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **43**: 33-40.
- BOLUDA, R.; ANDREU, V.; PONS, V.; SÁNCHEZ, J. (1988). *An. Edaf. Agrobiol.*, **XLVII**(11-12): 1485-1502.
- BOON, D.Y.; SOLTANPOUR, P.N. (1992). *J. Environ. Anal.*, **21**: 82-86.
- BUCHAUER, M.J. (1973). *Environ. Sci. Technol.*, **7**(2): 131-135.
- BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L. (1986). *Anal. Chim. Acta*, **179**: 359-363.
- BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M.; BECERRA, G. (1992). *Rev. Esp. Cienc. Tecnol. Aliment.*, **32**(6): 667-671.
- BYRD, D.; GILMORE, J.T.; LEA, R.H. (1983). *Environ. Sci. Technol.*, **17**: 121-123.
- CALA, V.; SANCHIDRIÁN, J.R. (1989). *An. Edafol. Agrobiol.*, **48**: 11-21.

- CALVET, R.; BOURGEOIS, S. (1990). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **39**: 31-45.
- CARBONELL, V. (1990).. "Digestión de suelos y minerales" en "Empleo de los Hornos de Microondas en Química", M. de la Guardia, Valencia.
- CARBONELL, V.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A.; BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M. (1990). *Anal. Chim. Acta*, **238**: 417-421.
- CARLOSENA, A.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; LÓPEZ, P.; FERNÁNDEZ, E. (1992). *Actas II Congreso Internacional de Química de la ANQUE*. Burgos, Octubre 1992.
- CARAVAJAL, G.S.; MAHAN, K.I.; GOFORTH, D.; LEYDEN, D.E. (1983). *Anal. Chim. Acta*, **147**: 133-150.
- CARY, E.E. (1985). *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**(3): 495-498.
- CARY, E.E.; KUBOTA, J. (1990). *J. Agric. Food Chem.*, **38**: 108-114.
- CLEMENT, R.E.; KOESTER, C.J. (1993). *Anal. Chem.*, **65**: 85R-116R.
- COTTENIE, A.; VERLOO, M. (1984). *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **317**: 389-393.
- CROSBY, N.T. (1977). *Analyst*, **102**: 225-268.
- CHAKRABORTI, D.; BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L. (1993). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**: 233-237.
- DAVIS, A.; RUBY, M.V.; BERGSTROM, P.D. (1992). *Environ. Sci. Technol.*, **26**(3): 461-468.
- DE LA GUARDIA, M. (1990). "Fundamento del empleo de hornos de microondas en Química" en "Empleo de los Hornos de Microondas en Química", M. de la Guardia, Valencia.
- DE LA GUARDIA, M.; CARBONELL, V.; SALVADOR, A. (1993). *Talanta*, **40**(11): 1609-1617.
- DE KONING, H.W. (1974). *Water, Air, Soil Pollut.*, **3**: 63-70.
- DJINGOVA, R.; ARPADJAN, S.; KULEFF, I. (1991). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**: 181-186.
- DUMONTET, S.; DINEL, H.; LÉVESQUE, P.E. (1992). *Sci. Total Environ.*, **121**: 231-245.
- DUNEMANN, L.; MEINERLING, M. (1992). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**: 714-718.
- EPA 9045 (1986). "Test Methods for Evaluating Solid Waste. Laboratory Manual Physical/Chemical Methods", 3ª ed., U.S. Environmental Protection Agency Office of SWER, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- EPA SW 846 METHOD 3050 (1986). "Test Methods for Evaluating Solid Wastes", U.S. Environmental Protection Agency Office of SWER, U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.
- EVANS, S.; KRÄHENBÜHL, U. (1994). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**: 454-459.
- FENG, Y.; BARRAT, R.S. (1994). *Sci. Total Environ.*, **143**: 157-161.

- FERRETI, M.; UDISTI, R.; BARBOLANI, E. (1993). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **347**: 467-470.
- FRANCEK, M.A. (1992). *Environ. Pollut.*, **76**: 251-257.
- GARCÍA, R.; MILLÁN, E. (1994). *Sci. Total Environ.*, **146/147**: 157-161.
- GONZÁLEZ, R. (1989). *An. Edafol. Agrobiol.*, **48**: 175-183.
- GRAÑA, M.J.; BARRAL, M.T.; GUTIÁN, F.E.; GUTIÁN, F. (1991). *Suelo y Planta*, **1**(2): 303-321.
- GRATANI, L.; TAGLIONI, S.; CRESCENTE, M.F. (1992). *Chemosphere*, **24**(7): 941-949.
- GRILLO, A.C. (1989). *Spectrosc.*, **4**(7): 16-21.
- GRIMSHAW, H.M. (1989). "Analysis of Soils" en "Chemical Analysis of Ecological Materials", S.E. Allen, 2ª ed., Blackwell Scientific Publications, Gran Bretaña.
- GUANG, W.; KEONG, M.; MIN, Y. (1994). *Talanta*, **41**(2): 195-200.
- GUTIÁN, F.; CARBALLAS, T. (1976). "Técnicas de Análisis de Suelos". Pico Sacro, Santiago de Compostela.
- HE, Q.B.; SINGH, B.R. (1993). *J. of Soil Sci.*, **44**: 641-650.
- HELTAI, G.; PERCSICH, K. (1994). *Talanta*, **41**(7): 1067-1072.
- HEWITT, A.D.; REYNOLDS, C.M. (1990). *At. Spectrosc.*, **11**(5): 187-192.
- HO, Y.B.; TAI, M. (1988). *Environ. Pollut.*, **49**: 37-51.
- HOLMGREN, G.G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. (1993). *J. Environ. Anal.*, **22**: 335-348.
- HOPKE, P.K. (1980). *Environ. Sci. Technol.*, **14**(2): 164-172.
- IHOBE (1994). "Propuesta del Plan Director para la Protección del Suelo". Gobierno Vasco. Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente. Berekintza, S.L., Bilbao.
- ISO/DIS 10390. "Soil Quality. Determination of pH".
- ISO/DIS 11465. "Soil Quality. Determination of dry matter and water content on a mass basis. Gravimetric method".
- JACKSON, A.P.; ALLOWAY, B.J. (1990). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **41**: 119-131.
- JAFFE, R.; FERNÁNDEZ, C.A.; ALVARADO, J. (1992). *Talanta*, **39**(2): 113-117.
- JONES, K.C.; SYMON, C.; TAYLOR, P.J.L.; WALSH, J.; JOHNSTON, A.E. (1991). *Atmosph. Environ.*, **25A**(2): 361-36.
- JONES, R.; BURGESS, M.S. (1984). *Environ. Sci. Technol.*, **18**(10): 731-734.
- KABATA-PENDIAS, A.; DUDKA, S. (1991). *Water, Air, Soil Pollut.*, **57-58**: 723-731.

KAPU, M.M.; IPAYE, M.M.; EGA, R.A.; OKANYA, H.O.; BALARABE, M.L.; SCHAEFFER, D.J. (1991). *An. Edafol. Agrobiol.*, **48**: 11-21.

KINGSTON, H.M.; JASSIE, L.B. (1986). *Anal. Chem.*, **58**: 2535-2541.

KINGSTON, H.M.; JASSIE, L.B. (1988). "Monitoring and Predicting Parameters in Microwave Dissolution" en "Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice", H.M. Kingston, L.B. Jassie (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C.

KOKOT, S.; KING, G.; KELLER, H.R.; MASSART, D.L. (1992). *Anal. Chim. Acta*, **259**(2): 267-279.

KRATOCHVIL, B.; MAMBA, S. (1990). *Can. J. Chem.*, **68**: 360-362.

KRUMGALZ, B.S.; FAINSHTEIN, G. (1989). *Anal. Chim. Acta.*, **218**: 335-340.

KUBRAKOVA, I.V.; SU, M.Y.; ABUZVEIDA, M.; KUZ'MIN, N.M. (1992). *J. Anal. Chem. of the URSS*, **47**(5): 563-568.

KUMINA, D.M.; KARYAKIN, A.V.; GRIBOVSKAYA, I.F. (1985). *Zh. Anal. Khim.*, **40**(7): 1148-1187.

KUMINA, D.M.; SAVINOVA, E.N.; SHUMSKAYA, T.V.; ALYBAEVA, M.D.; KARYAKIN, A.V. (1989). *Zh. Anal. Khim.*, **44**(3): 567-570.

LABAUVE, J.M.; KOTUBY-AMACHER, J.; GAMBRELL, R.P. (1989). *J. WPCF*, **60**(3): 379-385.

LÓPEZ R., J.; LÓPEZ M., J. (1990). "El Diagnóstico de Suelos y Plantas", 4ª ed., Ediciones Mundi-Prensa, España.

LOTTI, G.; GALOPPINI, C. (1986). "Análisis Químico Agrario", Alhambra, S.A., España.

LUCENA, J.J.; HERNÁNDEZ, L.E.; OLMOS, S.; CARPENA, R. (1992). *Suelo y Planta*, **2**(4): 747-755.

M.A.P.A. (1986). **Tomo III**. "Métodos Oficiales de Análisis", Secretaría General Técnica Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, Madrid.

MANRIQUE, A.; SANZ, A.M.; NEBRED, A.M.; RODRÍGUEZ, F.J.; ARROYO, M.I. (1980). *An. Inia/Ser. Recursos Naturales*, **4**: 97-112.

MARIÑO, F.; LIGERO, A.; DÍAZ, D.J. (1992). *Soil Biol. Biochem.*, **24**(12): 1705-1709.

MARKERT, B. (1992). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**: 409-412.

MASON, T.J.; LORIMER, J.P. (1988). "Sonochemistry. Theory, application and uses of ultrasound in chemistry", Ellis Horwood Ltd., Gran Bretaña.

MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R.E. (1989a). *Prog. Anal. Spectrosc.*, **12**: 21-39.

MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R.E.; BERMAN, S.S. (1989b). *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**: 323-327.

MCGRATH, S.P.; CEGARRA, J. (1992). *J. of Soil Sci.*, **43**: 313-321

- MILLER, J.C.; MILLER, J.N. (1993). "Estadística para Química Analítica", 2ª ed., Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., Estados Unidos.
- MILLER-IHLI, N.J. (1988). *J. Res. Nat. Bureau Stand.*, **93**(3): 350-354.
- MILLER-IHLI, N. (1989). *Spectrochim. Acta*, **44B**(12): 1221-1227.
- MOON, C.H.; LEE, Y.S.; YOON, T.H. (1991). *Environ. Technol.*, **12**: 413-419.
- MORALES-RUBIO, A.; POMARES, F.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A. (1989). *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**: 329-332.
- MORALES-RUBIO, A.; SALVADOR, A.; DE LA GUARDIA, M. (1990). *Anal. Chim. Acta*, **235**: 405-411.
- MORALES-RUBIO, A.; SALVADOR, A.; DE LA GUARDIA, M. (1992). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**: 452-456.
- MORALES-RUBIO, A.; SALVADOR, A.; DE LA GUARDIA, M.; ROS, R. (1993). *At. Spectrosc.*, **14**(1): 8-12.
- NADKARNI, R.A. (1984). *Anal. Chem.*, **56**: 2233-2237.
- NAKASHIMA, S.; STURGEON, R.E.; WILLIE, S.N.; BERMAN, S.S. (1988). *Analyst*, **113**: 159-163.
- NEAS, E.D.; COLLINS, M.J. (1988). "Microwave Heating: Theoretical Concepts and Equipment Design" en "Introduction to Microwave Sample Preparation. Theory and Practice", H.M. Kingston, L.B. Jassie (eds.), American Chemical Society, Washington, D.C.
- NEUWENHUIZE, J.; POLEY-VOS, C.H.; VAN DEN AKKER, A.H.; VAN DELFT, W. (1991). *Analyst*, **116**: 347-351.
- OLES, P.; GRAHAM, W.M. (1991). *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **74**(5): 812-814.
- PAUDYN, A.M.; SMITH, R.G. (1993). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **345**: 695-700.
- PIRON-FRENET, M.; BUREAU, F.; PINEAU, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **144**: 297-304.
- PRASAD, M.; SPIERS, T.M. (1978). *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **42**: 661-667.
- QUEVAUVILLER, PH.; MAIER, E.A.; BOENKE, A. (1994). *Quím. Anal.*, **13**: (Suppl1) S124-S131.
- REAL, C.; BARREIRO, R.; CARBALLEIRA, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **152**: 135-142.
- ROCA, J.; POMARES, F. (1991). *Commun. Soil Sci. Plant. Anal.*, **22**: 2119-2136.
- RODRÍGUEZ, F.J.; MANRIQUE, A.; CARBONEL, G.; NEBREA, A.M. (1980). *An. Inia/Ser. Recursos Naturales*, **4**: 11-32.
- ROWLAND, A.P.; GRIMSHAW, H.M. (1985). *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **16**: 551-557.
- SALVADOR, A. (1990). "Fundamento de la digestión de muestras en horno de

microondas" en "Empleo de los Hornos de Microondas en Química", M. de la Guardia, Valencia.

SÁNCHEZ, J.; MILLÁN, E. (1992). *Quim. Anal.*, **11**(1): 3-10.

SÁNCHEZ, J.; GARCÍA, R.; MILLÁN, E. (1994). *Analisis*, **22**: 222-225

SANSONI, B. (1987). *Pure Appl. Chem.*, **59**: 579-610.

SEDYKH, E.M.; PETROVSKAYA, I.N.; MATUSIEVICH, G.; STARSHINOVA, N.P.; BANNYKH, L.N.; ORLOVA, V.A.; KUZ'MIN, N.M. (1991). *J. Anal. Chem. of the URSS*, **46**(2): 214-220.

SEELEY, J.L.; DICK, D.; ARVIK, J.H.; ZIMDAHL, R.L.; SKOGERBOE, R.K. (1972). *Appl. Spectrosc.*, **26**(4): 456-460.

SIMS, J.T.; IGO, E.; SKEANS, Y. (1991). *Commun. in Soil Sci. Plant. Anal.*, **22**(11-12): 1031-1045.

SOLOMON, R.; HARTFORD, G. (1976). *Environ. Sci. Technol.*, **10**(8): 773-777.

SOTO, R.M.; BERMEJO, P. (1993). *Analisis*, **21**: 197-199.

STRIPP, R.A.; BOGEN, D.C. (1989). *J. Anal. Toxicol.*, **13**: 57-59.

STURGEON, R.E.; BERMAN, S.S. (1988). *Ann. Chim.*, **78**: 1-13.

TARAZONA, M.T.; RODRÍGUEZ, F.J.; MANRIQUE, A. (1980). *An. Inia/Sr. Recursos Naturales*, **4**: 125-138.

TOPPER, K.; KOTUBY-AMACHER, J. (1990). *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **21**(13-16): 1437-1455.

TUMI, S.O.; KUMAR, N.S.; HINSHERY, A.K. (1990). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **45**: 718-721.

URE, A.M. (1990). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **337**: 577-581.

VAN LOON, J.C. (1980). "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy. Selected methods", Academic Press, Inc., Florida.

VIDAL, M.T. (1990). "Digestión de muestras biológicas. Determinación de elementos pesados" en "Empleo de los Hornos de Microondas en Química", M. de la Guardia, Valencia.

VISINONI, F.; GODMAN, E. (1990). "Tools for excellence digestion/Reactions modules for laboratory microwave system", Milestone Corporation.

WALTHER, D.A.; RAMELOW, G.J.; BECK, J.M.; YOUNG, J.C.; CALLAHAN, J.D.; MARCON, M.F. (1990). *Water, Air, Soil Pollut.*, **53**: 189-200.

WARD, N.I.; BROOKS, R.R.; REEVES, R.D. (1974). *Environ. Pollut.*, **6**: 149-158.

WARD, N.I.; BROOKS, R.R.; ROBERTS, E. (1977). *Environ. Sci. Technol.*, **11**(9): 917-920.

WARD, N.I. (1990a). *Sci. Total Environ.*, **93**: 277-283.

- WARD, N.I. (1990b). *Sci. Total Environ.*, **93**: 393-401.
- WASSERMAN, J.C.; LAVAAX, G. (1991). *Environ. Technol.*, **12**: 713-717.
- WESTBROOK, W.T.; JEFFERSON, R.H. (1986). *J. Microw. Power*, : 25-32
- WHITE, R.T.; DOUTHIT, G.E. (1985). *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**(4): 766-769.
- WIERSMA, D.; VAN GOOR, B.J.; VAN DER VEEN, N.G. (1986). *J. Agric. Food Chem.*, **34**: 1067-1074.
- WILD, A. (1993). *"Soils and the Environment. An introduction"*, Cambridge University Press, Gran Bretaña.
- ZEHR, B.R; VANKUREN, J.P.; MCMAHON, H.M. (1994). *Anal. Chem.*, **66**: 2194-2196.
- ZHU, B.; ALVA, K. (1993). *Soil Sci. Soc. Am.J.*, **57**: 350-355.

Capítulo IV

Determinación de los Metales objeto de estudio

1.- INTRODUCCIÓN	127
1.1.- APARATOS	128
1.2.- REACTIVOS	128
2.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA.	
DETERMINACIÓN DE Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn	129
2.1.- INTRODUCCIÓN	129
2.2.- OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES INSTRUMENTALES	130
2.3.- RECTAS DE CALIBRADO Y ADICIÓN	131
2.4.- SENSIBILIDAD	143
2.5.- EXACTITUD	145
2.6.- PRECISIÓN	149
2.7.- ESTUDIOS DE LAS INTERFERENCIAS QUÍMICAS	151
3.- ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA	159
3.1.- INTRODUCCIÓN	159
3.2.- CADMIO	163
3.2.1.- Determinación de Cd sin modificador de matriz	164
3.2.2.- Estudio de modificadores de matriz	169
3.2.3.- Método seleccionado para la determinación de Cd	180
3.3.- COBALTO	193
3.3.1.- Determinación de Co sin modificador de matriz	194
3.3.2.- Estudio de modificadores de matriz	197
3.3.3.- Método seleccionado para la determinación de Co	201
3.4.- CROMO	211
3.4.1.- Determinación de Cr con atomización en plataforma de L'vov	212
3.4.2.- Determinación de Cr con atomización en pared	229
3.4.3.- Método seleccionado para la determinación de Cr	237
3.5.- NÍQUEL	249
3.5.1.- Determinación de Ni sin modificador de matriz	250
3.5.2.- Estudio de modificadores de matriz	254
3.5.3.- Método seleccionado para la determinación de Ni	263
3.6.- RESUMEN	274
4.- BIBLIOGRAFÍA	275

1.- INTRODUCCION

La Absorción Atómica es en la actualidad una de las técnicas espectroscópicas más útiles de análisis inorgánico, a causa de sus excepcionales propiedades de sensibilidad, selectividad, exactitud, precisión, sencillez de operación y versatilidad.

La fuente primaria de radiación (lámpara) y especialmente el atomizador son los responsables fundamentales de la sensibilidad, selectividad y precisión de los análisis por absorción atómica, siendo el atomizador el componente más característico y crítico.

La llama ha sido el sistema de atomización tradicional, *espectroscopía de absorción atómica en llama (AAS)*, siendo incluso el más utilizado en la actualidad debido a sus favorables características.

En los últimos años se han desarrollado sistemas alternativos a la llama, donde la *vaporización electrotérmica* es la de mayor importancia, constituyendo la técnica de *espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica (AAS-ETA)*.

Ambas técnicas son complementarias debido a los distintos rangos de concentraciones que abarcan cada una de ellas. Es evidente que cuando la concentración del analito es suficientemente alta será preferible el empleo de la AAS, por presentar menos interferencias y errores sistemáticos potenciales (STURGEON, 1990).

Cuando se analizan muestras sólidas por absorción atómica, es necesario su puesta en disolución para poder introducir las en los sistemas de atomización indicados. En la actualidad, está adquiriendo gran relevancia el acoplamiento al análisis por absorción atómica de sistemas de introducción directa de muestras sólidas o suspensiones (CARBONELL *et al.*, 1990; VIÑAS *et al.*, 1994), con la consiguiente simplificación del proceso.

Así, el objeto de la presente memoria es el determinar una serie de elementos metálicos en suelos y vegetación, que están presentes en niveles muy variables. Esto conduce a la necesidad de utilizar las dos técnicas citadas.

Por espectroscopía de absorción atómica en llama se analizan el cobalto, cobre,

cromo, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc en muestras de suelos y vegetación. Por otra parte, la atomización electrotérmica se emplea para la determinación de cadmio, cobalto, cromo y níquel en muestras de suelos.

1.1.- APARATOS

- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 2380, con un sistema de nebulización de "spoiler", utilizando llama aire-acetileno.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer modelo 4100 equipado con Cámara de Grafito modelo HGA-700, sistema corrector de fondo de deuterio e inyector automático AS-70.
- Lámparas de cátodo hueco, unielementales, para cada elemento.

1.2.- REACTIVOS

- Disoluciones patrón de Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn de $1000 \mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$ para absorción atómica. Panreac. A partir de estas disoluciones patrón, por diluciones sucesivas, se preparan las disoluciones de trabajo.
- Ácido Nítrico 60% para análisis. Panreac.
- Ácido Nítrico 65% suprapur. Merck.
- Ácido Clorhídrico 37% para análisis. Panreac.
- Ácido Clorhídrico 30% suprapur. Merck.
- Dihidrógeno fosfato amónico 99.999%, Aldrich. Disolución de $10 \text{ mg}.\text{mL}^{-1}$.
- Nitrato de magnesio 99.995%, Aldrich. Disolución de $10 \text{ mg}.\text{mL}^{-1}$.
- Paladio en polvo 99.999%, Aldrich. Se prepara una disolución de paladio de $5 \text{ mg}.\text{mL}^{-1}$ disolviendo 125 mg de polvo de paladio en 2 mL de agua regia y diluyendo a 25 mL con agua ultrapura. De esta disolución se tomaron 10 mL, se llevan próximos a sequedad y redisuelven en HNO_3 al 0.5%, hasta 50 mL; obteniéndose una disolución final de $1 \text{ mg}.\text{mL}^{-1}$ de paladio.
- Para la preparación de todas las disoluciones se utilizó agua ultrapura obtenida de un sistema Milli-Q (Millipore) de $18 \text{ M}\Omega.\text{cm}^{-1}$ de resistividad específica.

2.- **ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA. DETERMINACIÓN DE Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.**

2.1.- INTRODUCCIÓN

La espectroscopía de absorción atómica en llama, tal como ya se ha señalado, posee una gran importancia en el análisis químico al permitir determinar un elevado número de elementos en muy diversos tipos de matrices.

Esta técnica presenta muchas ventajas, entre las que podemos destacar: una atomización segura, fiable, reproducible y poco afectada de efectos memoria para un gran número de elementos; costo moderado; susceptible de automatización para análisis de rutina y buena sensibilidad, exactitud y precisión en el intervalo de longitud de onda 200-800 nm.

Pero la llama también muestra ciertas desventajas, tanto desde el punto de vista práctico como desde el punto de vista fundamental. En primer lugar, requiere un volumen de disolución problema relativamente grande; se pueden producir absorciones no específicas y absorciones de fondo debidas a los gases de la llama y gotas mal nebulizadas; el gran volumen de gases diluye el analito que llega a la llama; etc. (CÁMARA, 1990).

A pesar de lo anterior, los métodos de absorción atómica con llama son aún los más utilizados pues son económicos, rápidos y sencillos. Las lecturas de las muestras requieren pocos segundos, la precisión es excelente y la sensibilidad es muy buena.

Aunque las interferencias del análisis pueden ser importantes, están muy bien estudiadas y se pueden controlar fácilmente.

Los tipos de interferencias que se pueden encontrar son: *espectrales*, poco probables; *físicas*, minimizadas asemejando las soluciones de referencia a la de la muestra; *químicas*, debidas a la presencia de aniones y cationes en la matriz y que constituyen el principal problema de esta técnica, siendo las más habituales las depresiones causadas por la formación de compuestos difíciles de disociar; interferencias de *ionización*, importantes cuando se trabaja con llamas muy calientes;

y la *absorción no específica*, más problemática en atomizadores de horno que de llama.

En el presente apartado se estudia la determinación de cobalto, cobre, cromo, hierro, manganeso, níquel, plomo y zinc por espectroscopía de absorción atómica con llama.

2.2.- OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES INSTRUMENTALES

Existen una serie de parámetros que se deben optimizar para cada elemento cuando se trabaja en absorción atómica de llama, como son: posición del mechero, proporción de los gases de la llama (aire-acetileno) y el flujo de aspiración de la muestra.

Para los distintos elementos objeto de estudio se han ajustado estas condiciones, que se resumen en la Tabla I.

En el caso del flujo de aspiración de las disoluciones se buscó un compromiso entre todos los elementos estudiados para mantenerlo siempre fijo con objeto de facilitar y simplificar el análisis, dado el número de elementos a determinar y la gran cantidad de muestras a analizar. Se establece un flujo óptimo de 4.5 mL.min⁻¹.

TABLA I.- Condiciones instrumentales de medida

ELEMENTO	λ (nm)	Rendija (nm)	Intensidad (mA)	Relación aire-acetileno	Altura del mechero
Co	240.7	0.2	30	4:1	12*
Cu	324.8	0.7	15	5:1	12
Cr	357.9	0.7	25	2.5:1	12.5
Fe	248.3	0.2	30	3:1	11*
Mn	279.5	0.2	20	3:1	12
Ni	232.0	0.2	25	5:1	12.5*
Pb	217.0	0.7	10	5:1	11
Zn	213.9	0.7	15	4:1	12.5*

* necesitan ajuste horizontal del mechero

Las longitudes de onda seleccionadas fueron las características de cada elemento, con la excepción del plomo cuya línea más importante está a 283.3 nm.

La línea del plomo a 217.0 nm también es utilizada en la bibliografía (GZYL, 1990; TUMI *et al.*, 1990) pero presenta mayores problemas de estabilidad en la señal, por lo que se recomienda trabajar a 283.3 nm, línea mucho más estable con un menor nivel de interferencias de fondo (VAN LOON, 1980). Sin embargo, no se encontraron dificultades al emplear 217.0 nm, y además ofrecía la ventaja de poder alcanzar una mayor sensibilidad, aspecto muy positivo dada la gran variabilidad en los niveles de plomo en las muestras, pudiendo de esta manera analizar el plomo en todas las muestras estudiadas por atomización en llama, evitando el tener que recurrir a técnicas más sensibles (atomización electrotérmica), y por consiguiente, simplificando y reduciendo el tiempo de análisis.

2.3.- RECTAS DE CALIBRADO Y ADICIÓN

En la espectroscopía de absorción atómica, al igual que en otras técnicas, la forma de cuantificar los resultados obtenidos es construyendo la recta de calibrado correspondiente, donde se representa la absorbancia frente a las diferentes concentraciones del analito.

Pero, tal como señala MCKINNEY (1988), la calibración directa puede conducirnos a errores, sobre todo en el caso de que existan problemas de interferencias debidos a la matriz.

El método más universalmente empleado con este propósito es el *método de adiciones*, aunque también existen otros muchos, tales como los propuestos por GILBERT (1959), PSZONICKI *et al.* (1989), etc. Dicho método se basa en la adición de cantidades crecientes de patrón a una serie de alícuotas de una muestra, y construir la recta de adición correspondiente. La comparación de las pendientes de esta recta y la de calibrado indicará si el efecto de matriz ha sido eliminado.

Para obtener las rectas de calibrado se preparan disoluciones diluidas de cada patrón en el rango de trabajo: Co 0-2.5; Cu 0-4.0; Cr 0-3.0; Fe 0-6.0; Mn 0-2.5; Ni 0-2.5; Pb 0-12.0 y Zn 0-1.0 $\mu\text{g.mL}^{-1}$. Todos los patrones se preparan con la misma concentración en ácido que las muestras.

Las rectas de adición se construyen de manera análoga, preparando para cada metal una serie de disoluciones que contienen un mismo volumen de una muestra dada,

y volúmenes variables del patrón.

Las rectas de calibrado y adición se establecen mediante el *método de mínimos cuadrados*, el cual intenta minimizar la suma de los cuadrados de los residuos. La línea calculada se conoce como la *recta de regresión de y sobre x*:

$$y = a + b x.$$

Esta recta de regresión será utilizada para estimar la concentración de las muestras y calcular los límites de detección y cuantificación, por lo que los errores aleatorios en los valores de la pendiente y de la ordenada en el origen son importantes. Por este motivo se considera de interés el calcular, haciendo uso de sus ecuaciones correspondientes (MILLER *et al.*, 1993), los límites de confianza para la pendiente y la ordenada en el origen:

$$LC_b = b \pm t s_b$$

$$LC_a = a \pm t s_a$$

donde s_b y s_a son las desviaciones estándar para la pendiente y ordenada en el origen, respectivamente, y t es el parámetro estadístico de t-Student para un nivel de confianza del 95% y $(n-2)$ grados de libertad, siendo n el número de puntos de la recta.

En las Tablas II-IX y Figuras 1-8 se representan y recogen los valores obtenidos de ambas rectas para cada metal, sus ecuaciones y los límites de confianza para la pendiente y la ordenada en el origen de la recta de calibrado.

TABLA II.- Rectas de calibrado y adición para el cobalto

CONCENTRACIÓN Co ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.000	0.006
0.25	0.008	0.014
0.50	0.016	0.021
1.00	0.031	0.035
1.50	0.046	0.050
2.00	0.060	0.063
2.50	0.074	0.078
$\text{Abs} = 0.0008 + 0.0296 [\text{Co}]$ $\text{Abs} = 0.0064 + 0.0286 [\text{Co}]$ $r = 0.9997$ $r = 0.9998$		
$LC_0 = 0.0008 \pm 0.0011$ $LC_0 = 0.0296 \pm 0.0078$		

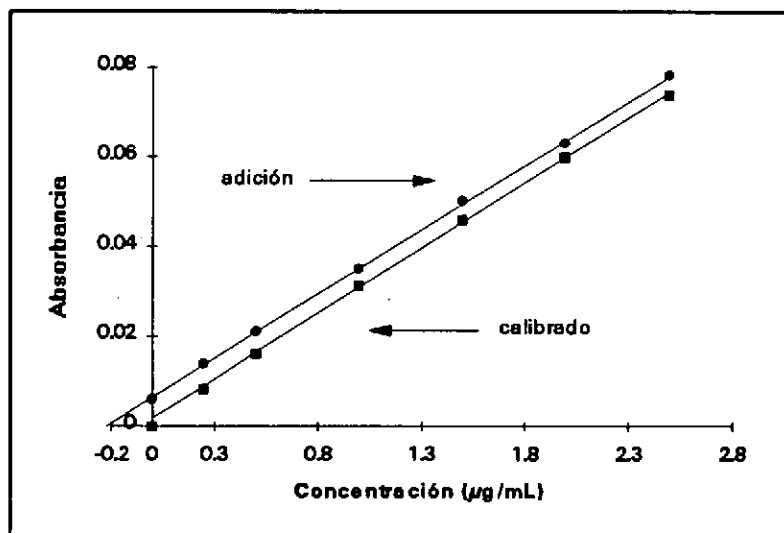


FIGURA 1.- Rectas de calibrado y adición para el cobalto

TABLA III.- Rectas de calibrado y adición para el cobre

CONCENTRACIÓN Cu ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.000	0.026
0.2	0.012	0.038
0.5	0.029	0.053
1.0	0.056	0.081
2.0	0.108	0.135
3.0	0.159	0.189
4.0	0.211	0.240

$\text{Abs} = 0.0020 + 0.0525 [\text{Cu}]$ $\text{Abs} = 0.0269 + 0.0536 [\text{Cu}]$
 $r = 0.9999$ $r = 0.9999$

$LC_a = 0.0020 \pm 0.0019$
 $LC_b = 0.0525 \pm 0.0009$

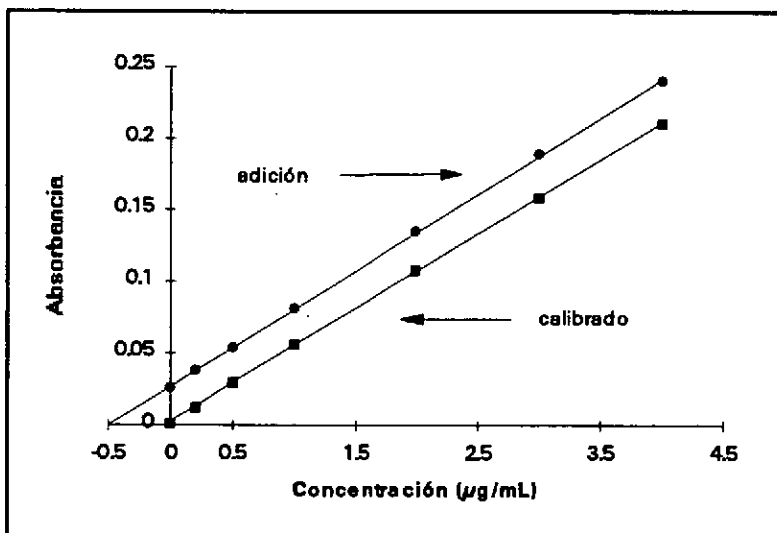


FIGURA 2.- Rectas de calibrado y adición para el cobre

TABLA IV.- Rectas de calibrado y adición para el cromo

CONCENTRACIÓN Cr ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.000	0.010
0.5	0.007	0.017
1.0	0.014	0.023
1.5	0.021	0.030
2.0	0.028	0.038
2.5	0.035	0.045
3.0	0.041	0.050
$\text{Abs} = 0.0002 + 0.0138 [\text{Cr}]$ $\text{Abs} = 0.010 + 0.0136 [\text{Cr}]$ $r = 0.9998$ $r = 0.9989$		
$LC_s = 0.0002 \pm 0.0006$ $LC_a = 0.0138 \pm 0.0003$		

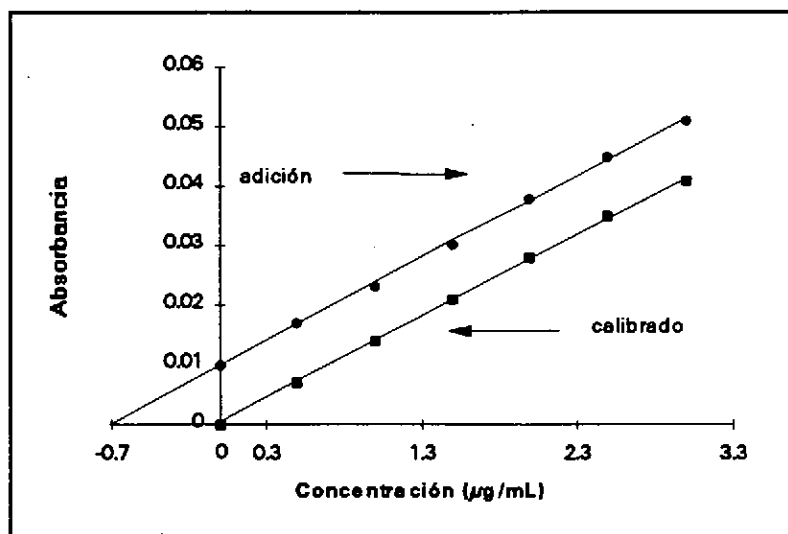


FIGURA 3.- Rectas de calibrado y adición para el cromo

TABLA V.- Rectas de calibrado y adición para el hierro

CONCENTRACIÓN Fe ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.000	0.033
1.0	0.036	0.068
2.0	0.069	0.099
3.0	0.099	0.129
4.0	0.130	0.160
5.0	0.160	0.186
6.0	0.190	0.215
$\text{Abs} = 0.0035 + 0.0314 [\text{Fe}]$ $\text{Abs} = 0.0368 + 0.03010 [\text{Fe}]$ $r = 0.9995$ $r = 0.9993$		
$LC_a = 0.0035 \pm 0.0041$ $LC_b = 0.0314 \pm 0.0011$		

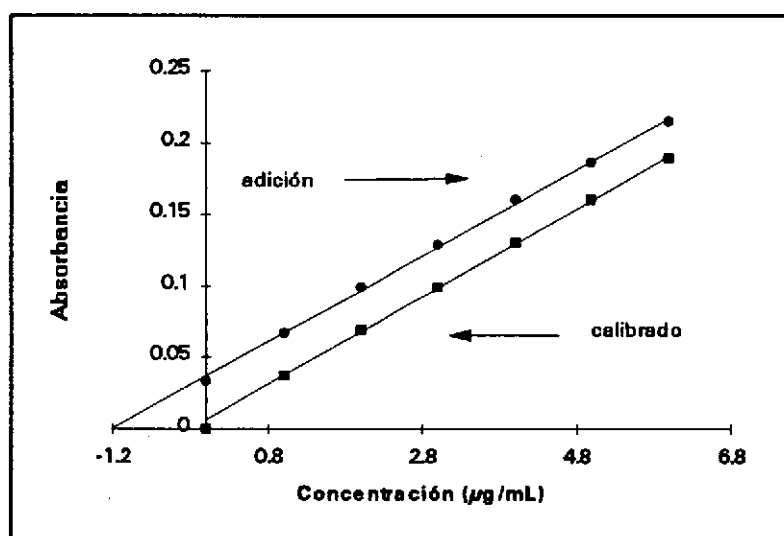


FIGURA 4.- Rectas de calibrado y adición para el hierro

TABLA VI.- Rectas de calibrado y adición para el manganeso

CONCENTRACIÓN Mn ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.000	0.043
0.25	0.021	0.065
0.50	0.042	0.083
1.00	0.083	0.126
1.50	0.122	0.166
2.00	0.161	0.205
2.50	0.196	0.243
$\text{Abs} = 0.0020 + 0.0788[\text{Mn}]$ $\text{Abs} = 0.0442 + 0.0802[\text{Mn}]$ $r = 0.9996$ $r = 0.9998$		
$LC_s = 0.0020 \pm 0.0034$ $LC_a = 0.0788 \pm 0.0024$		

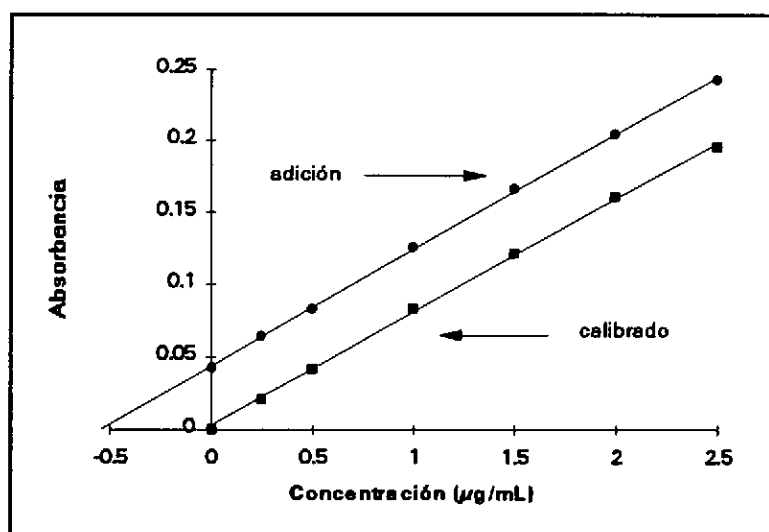


FIGURA 5.- Rectas de calibrado y adición para el manganeso

TABLA VII.- Rectas de calibrado y adición para el níquel

CONCENTRACIÓN Ni ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.000	0.010
0.25	0.008	0.019
0.50	0.016	0.025
1.00	0.030	0.039
1.50	0.044	0.054
2.00	0.058	0.067
2.50	0.072	0.079
$\text{Abs} = 0.0009 + 0.0286 [\text{Ni}]$ $\text{Abs} = 0.011 + 0.0276 [\text{Ni}]$ $r = 0.9998$ $r = 0.9992$		
$LC_x = 0.0009 \pm 0.0010$ $LC_b = 0.0286 \pm 0.0011$		

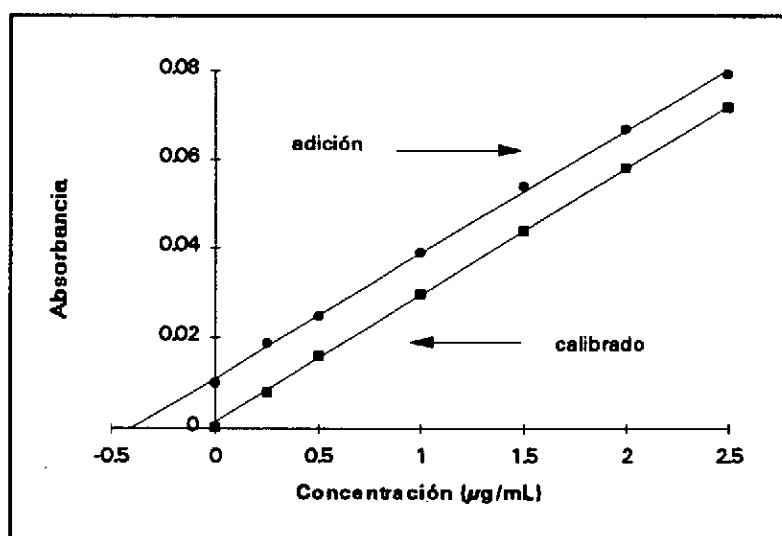


FIGURA 6.- Rectas de calibrado y adición para el níquel

TABLA VIII.- Rectas de calibrado y adición para el plomo

CONCENTRACIÓN Pb ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.000	0.010
0.5	0.008	0.020
1.0	0.016	0.028
3.0	0.046	0.057
6.0	0.090	0.102
9.0	0.131	0.141
12.0	0.175	0.185
$\text{Abs} = 0.0012 + 0.0145 [\text{Pb}]$ $\text{Abs} = 0.0127 + 0.0144 [\text{Pb}]$ $r = 0.9999$ $r = 0.9996$		
$LC_x = 0.0012 \pm 0.0017$ $LC_s = 0.0145 \pm 0.0003$		

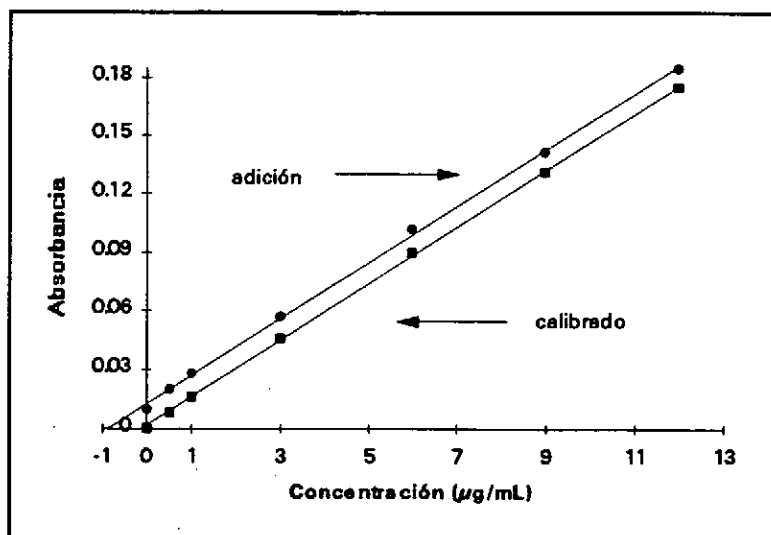


FIGURA 7.- Rectas de calibrado y adición para el plomo

TABLA IX.- Rectas de calibrado y adición para el zinc

CONCENTRACIÓN Zn ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICION
0	0.002	0.027
0.05	0.015	0.038
0.10	0.026	0.048
0.25	0.060	0.078
0.50	0.109	0.130
0.75	0.160	0.180
1.00	0.210	0.233
$\text{Abs} = 0.0050 + 0.2064 [\text{Zn}]$ $\text{Abs} = 0.0272 + 0.2050 [\text{Zn}]$ $r = 0.9997$ $r = 0.9999$		
$LC_s = 0.0050 \pm 0.0031$ $LC_a = 0.2064 \pm 0.0059$		

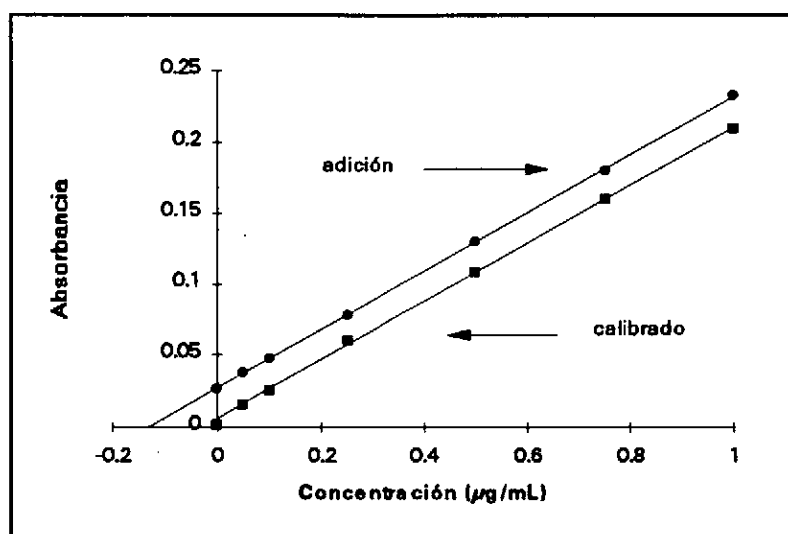


FIGURA 8.- Rectas de calibrado y adición para el zinc

El intervalo de confianza de la ordenada en el origen sirve para comprobar si dicho rango incluye el *cero*, ya que se podría esperar que la ordenada fuese *cero*. También se puede utilizar con este fin un test de significancia, que es un método simple y más común (MILLER, 1992a). Para probar si la intercepción de la recta de calibrado difiere significativamente de *cero*, por lo que la hipótesis nula es inevitablemente $\alpha=0$. Se calcula el parámetro estadístico t de la siguiente manera:

$$|t| = \frac{0 - a}{S_a}$$

siendo a la ordenada en el origen y S_a su desviación estándar. Por ejemplo, para el caso del cobre obtenemos $|t| = 2.28$, y al compararlo con un valor de t tabulado para 5 grados de libertad y un nivel de confianza del 95% ($t_{\text{crítico}} = 2.57$), se observa que el valor calculado es menor que el tabulado, pudiendo afirmar que no existen diferencias significativas entre la ordenada en el origen y *cero*.

Se aplica esta prueba de significancia para las rectas de calibrado de todos los elementos bajo estudio, llegando al mismo resultado que para el caso del cobre, es decir, no se observan diferencias significativas entre la ordenada en el origen y *cero*.

MILLER (1992b) indica que si la ordenada en el origen de la recta de calibrado no difiere significativamente del *cero* (tal como hemos comprobado mediante el test anterior) podríamos expresar la recta de regresión de y sobre x como: $y = bx$. Sin embargo, esto no es aconsejable porque la suma de los residuales podría no ser igual a *cero*. Por lo tanto, la forma original de la ecuación de la recta debe mantenerse incluso en los casos en el que el blanco produzca una señal de $y=0$.

Se observa una buena linealidad de la respuesta en los rangos de concentración de trabajo para cada elemento, los cuales han sido escogidos de acuerdo con los niveles encontrados en las muestras, aunque en el caso del hierro, manganeso y zinc son diluidas adecuadamente.

También se obtiene un buen paralelismo entre las rectas de calibrado y de adición, pero para comprobarlo estadísticamente aplicamos el test de la igualdad de las pendientes (MILLER *et al.*, 1993).

A modo de ejemplo se presentan los cálculos efectuados para el cobre. En

primer lugar es necesario establecer si las dos rectas tienen desviaciones estándar significativamente diferentes o no, para lo cual usamos la *prueba F*, donde se considera la razón de las dos varianzas muestrales. Se calcula el valor de $F = S_1^2/S_2^2$, siendo S_1^2 ($1.10 \cdot 10^{-6}$) y S_2^2 ($1.07 \cdot 10^{-6}$) las varianzas para las pendientes de las rectas de adición y calibrado, respectivamente; obteniéndose un valor de 1.60 que se compara con el valor crítico de F (prueba de dos colas) para 4 grados de libertad y un nivel de significación de $P=0.05$, $F_{\text{crítico}} = 9.98$. El valor calculado es menor que éste, por lo tanto no hay diferencia significativa entre las dos varianzas a un nivel del 5%.

Ahora se calcula una estimación conjunta de la desviación estándar a partir de las dos desviaciones estándar individuales (S_1 y S_2), utilizando la siguiente ecuación:

$$S^2 = \frac{[(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2]}{n_1 + n_2 - 2}$$

donde n_1 y n_2 son el número de rectas de adición y calibrado consideradas, respectivamente.

Entonces se puede calcular una t experimental, que está dada por:

$$t = \frac{(X_1 - X_2)}{S \sqrt{(1/n_1 + 1/n_2)}}$$

donde X_1 y X_2 son los valores medios de las pendientes de las rectas de adición y calibrado, respectivamente; y t tiene $(n_1 + n_2 - 2)$ grados de libertad.

El valor de t calculado para el ejemplo es de 0.75, que se compara con un valor de t crítico tabulado ($P=0.05$) para ocho grados de libertad: $t = 2.31$. El valor experimental es menor que el crítico por lo que se puede afirmar que no existen diferencias significativas entre las pendientes de las rectas de adición y calibrado a un nivel de significancia del 5%.

Se aplica este test a las rectas de todos los elementos estudiados, obteniéndose resultados satisfactorios para todos ellos, lo cual indica que no existen efectos de matriz.

Debido al buen paralelismo entre ambas rectas, se realizan todas las

cuantificaciones de los análisis de manera directa, haciendo uso de las rectas de calibrado. Esto conlleva a una mayor rapidez en el análisis, al poder obviar el uso del método de las adiciones estándar, y trabajar con patrones acuosos. Además, el método de las adiciones estándar presenta una serie de desventajas importantes, tal como señala MILLER (1992c), entre las que destacan el no poder aplicarlo a más de una muestra y la dificultad de estar seguros de que una extrapolación lineal es apropiada. En este último caso es importante utilizar un número de puntos de la recta no demasiado pequeño, aconsejándose normalmente seis.

2.4.- SENSIBILIDAD

En los métodos instrumentales de análisis es muy importante establecer la sensibilidad que nos permiten obtener. Para ello se utilizan los límites de detección y cuantificación.

★ Límite de Detección

La ACS (*Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry*) clarifica el concepto establecido por la IUPAC del límite de detección (LDD) y lo define como el nivel de concentración más bajo de un analito que un proceso analítico nos permite detectar verazmente (LONG *et al.*, 1983). Lo expresa de la siguiente manera, en unidades de concentración:

$$LDD = \frac{3 \sigma_b}{m}$$

siendo σ_b la desviación estándar para la medida de diez blancos y m la pendiente de la recta de calibrado. Se utiliza como factor 3 para establecer un nivel de riesgo mínimo (nivel de confianza del 95%).

Este límite indica la menor concentración a la cual se puede realizar una detección cualitativa (distinguible del blanco), pero una determinación cuantitativa no es posible.

Es importante destacar que esta expresión del límite de detección implica que la pendiente de la recta debe estar bien definida y que el valor de la ordenada en el

origen es esencialmente *cero*.

Se debe evitar la confusión entre el límite de detección de una técnica con su *sensibilidad*, la cual se define correctamente como la pendiente de una recta de calibración (MILLER *et al.*, 1993), cuyos valores ya se han indicado en el apartado anterior.

Dentro de un procedimiento analítico se distinguen dos límites de detección: el límite de detección instrumental o de la determinación, y el límite de detección del proceso global o del método.

Para realizar el estudio de ambos límites se prepara, para el primer caso, diez blancos de reactivos (5% HNO₃), y, para el segundo, diez blancos de muestra, es decir, sometidos a todo el proceso analítico. Como pendiente se toma los valores presentados en las Tablas II-IX.

En la Tabla X se exponen los límites de detección obtenidos para cada metal determinado.

TABLA X.- Límites de Detección instrumental y del método

	LDD ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	
	INSTRUMENTAL	MÉTODO
Co	0.04	0.05
Cu	0.04	0.05
Cr	0.07	0.11
Fe	0.03	0.05
Mn	0.01	0.02
Ni	0.05	0.07
Pb	0.10	0.17
Zn	0.01	0.02

★ Límite de Cuantificación

Como Límite de Cuantificación (LDQ), propuesto por la ACS, se considera el nivel de concentración de un analito a partir del cual se pueden obtener resultados cuantitativos con un grado de confianza determinado (LONG *et al.*, 1983; KERTH *et al.*,

1983), y se calcula mediante la expresión (en unidades de concentración):

$$LDQ = \frac{10 \sigma_b}{m}$$

donde σ_b es la desviación estándar para la medida de diez blancos y m la pendiente de la recta de calibrado. El factor 10 es el valor recomendado para un nivel de confianza del 99%. Este límite es más real para definir el límite inferior del rango útil de trabajo, ya que indica la concentración por encima de la cual los resultados pueden obtenerse con un grado de confianza especificado.

Los resultados obtenidos para los límites de cuantificación, tanto el instrumental como el del método, de todos los elementos, se presentan en la Tabla XI.

TABLA XI.- Límites de Cuantificación instrumental y del método

	LDQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	
	INSTRUMENTAL	MÉTODO
Co	0.14	0.16
Cu	0.12	0.15
Cr	0.23	0.37
Fe	0.10	0.16
Mn	0.05	0.06
Ni	0.17	0.24
Pb	0.33	0.59
Zn	0.03	0.07

Los límites alcanzados son buenos y comparables a los recogidos en la bibliografía.

2.5.- EXACTITUD

El estudio de la exactitud del método de digestión se llevó a cabo mediante las *recuperaciones analíticas* y el *análisis de materiales de referencia certificados*, y ha sido presentado en el apartado 4.3.2 del capítulo III.

Los resultados obtenidos indican una extracción cuantitativa del Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn de las muestras de suelo y de los materiales de referencia,

permitiéndonos afirmar que el método propuesto para la digestión de las muestras presenta una buena exactitud.

★ Ejercicio de Intercomparación

La Sociedad Española de Química Analítica con la colaboración del BCR (Community Bureau of Reference) organizó en Junio de 1993 el *Cuarto Ejercicio de Intercomparación entre Laboratorios de Análisis Químico* dedicado al análisis de trazas de metales pesados, pesticidas organoclorados y bifenilos policlorados en el que se ha participado.

En el apartado de metales pesados las muestras consistían en una disolución en medio nítrico y material vegetal liofilizado.

Las condiciones del ejercicio fueron las siguientes: la disolución se presenta en una ampolla que debe diluirse a un volumen de 50 mL y cada participante debe analizar por quintuplicado las muestras, cinco análisis independientes al menos realizados en dos días diferentes. No se incluye en la documentación ningún procedimiento a seguir ya que el objetivo del ejercicio es valorar la calidad de los resultados obtenidos utilizando el método habitual de cada laboratorio participante.

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para la disolución en medio nítrico (Tabla XII), ya habiendo presentado los correspondientes al liofilizado en el apartado 4.3.1 del capítulo III.

Se determinan en la disolución los siguientes metales: Cd, Cu, Cr, Ni y Zn, por espectroscopía de absorción atómica de llama.

El *material de referencia* es una disolución acuosa, que no necesita ningún tratamiento previo, por lo que su análisis sirve para evaluar la exactitud de la medida instrumental. Es decir, si las condiciones instrumentales para cada elemento son óptimas al igual que la cuantificación de los mismos.

En la Tabla XII se observa que los resultados obtenidos para todos los metales analizados son satisfactorios teniendo en cuenta, sobre todo, la gran dispersión apreciada al considerar los datos de todos los laboratorios participantes. También se

recogen la media más alta y la más baja de todos los laboratorios participantes (*resultados totales*) y los seleccionados por la organización (*resultados seleccionados*) después de rechazar los datos más inexactos. Señalar que algunos laboratorios obtienen valores cien veces superiores al real.

En cuanto a la evaluación de la calidad de los análisis, la organización del ejercicio lo realizó mediante el empleo de variables normalizadas: se define la variable normalizada respecto al valor real o *variable reducida* (Z) como el cociente entre la desviación respecto al valor real (μ) y la desviación estándar (σ). Asumiendo una función de distribución normal para los errores analíticos, Z presenta una media cero y una desviación estándar la unidad. Esto implica que el 95% de los valores se encuentran en un rango ± 2 , y sólo un 0.3% de los casos presentaría valores con valor absoluto de Z superior a 3. Por lo tanto, todo resultado que presente un valor de $Z > 2$ será sospechoso o rechazable.

Observando los valores de Z obtenidos (Tabla XII) vemos que en el caso del Cd, Cr y Ni son inferiores a 2, pero para el Cu y Zn son superiores, por lo que serán sospechosos o rechazables.

TABLA XII.- Resultados del Ejercicio de Intercomparación (Disolución)

	VALOR REAL ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	RESULTADOS OBTENIDOS					RESULTADOS TOTALES			RESULTADOS SELECCIONADOS		
		X	σ	% CV	% E	Z	Laborato- rios	Media más alta	Media más baja	Laborato- rios	Media más alta	Media más baja
Cd	0.500	0.461	0.057	12.3	-7.85	-1.31	53	613.4	0.201	51	0.872	0.310
Cu	20.000	20.721	0.281	1.4	3.60	4.51	61	450.8	0.996	52	22.035	18.236
Cr	3.000	3.036	0.199	6.6	1.19	0.32	52	196.5	1.478	48	3.939	1.877
Ni	18.000	18.458	0.732	3.9	2.54	1.24	52	1884.2	4.273	48	21.909	13.792
Zn	200.000	212.09	3.86	1.8	6.04	5.76	58	255.95	143.56	57	255.95	167.49

X: valor medio

 σ : desviación estándar

%CV: % de coeficiente de variación

%E: % de error absoluto

Z: variable reducida

También se pueden verificar estadísticamente los resultados aplicando una prueba de significancia (MILLER *et al.*, 1993), tal como se ha explicado en el apartado 4.3.1 del capítulo III.

En la Tabla XIII se presentan los resultados para esta prueba de significación.

TABLA XIII.- Resultados de la prueba de significación

	μ ($\mu\text{g g}^{-1}$)	X ($\mu\text{g g}^{-1}$)	σ	$ t_{\text{calculada}} $	$t_{\text{crítica}, 0.05}$	Diferencia
Cd	0.500	0.461	0.057	0.36	2.78	No
Cu	20.000	20.721	0.281	3.04		Sí
Cr	3.000	3.036	0.199	0.18		No
Ni	18.000	18.458	0.732	1.20		No
Zn	200.00	212.09	3.86	13.76		Sí

Se aprecia que para el cadmio, cromo y níquel no existen diferencias significativas a un nivel de $P=0.05$ entre el valor medio obtenido y el valor real; sin embargo, para el cobre y el zinc sí existen diferencias significativas, aunque en el caso del cobre se aprecia que son pequeñas. Este resultado es concordante con el método de la variable reducida (Z).

No obstante, se obtienen porcentajes de error absoluto del 3% y 6% para el cobre y zinc, respectivamente, por lo que en general todos los resultados obtenidos son satisfactorios.

2.6.- PRECISIÓN

Se realiza el estudio de la precisión de la medida (o *repetibilidad*), que incluye los errores causados por factores instrumentales y de matriz; y también el estudio de la precisión del procedimiento total (o *reproducibilidad*), que incluye factores instrumentales, de matriz, y de preparación y manejo de las muestras.

★ Precisión de la medida o Repetibilidad

La precisión de la medida se evalúa con patrones de los elementos estudiados y con muestras que presentan diferentes contenidos de los analitos, haciendo diez

medidas consecutivas en cada caso. En la Tabla XIV se recogen los coeficientes de variación obtenidos.

El *patrón 1* contiene una concentración baja del analito y el *patrón 2* un nivel alto. Lo mismo ocurre con las muestras seleccionadas *muestra 1* y *muestra 2*.

TABLA XIV.- Precisión de la medida

ELEMENTO	COEFICIENTES DE VARIACIÓN (%)			
	<i>Patrón 1</i>	<i>Patrón 2</i>	<i>Muestra 1</i>	<i>Muestra 2</i>
Co	1.4	0.4	3.9	2.4
Cu	1.8	0.4	2.1	0.4
Cr	2.2	1.3	4.9	2.1
Fe	1.1	0.5	0.7	0.5
Mn	3.4	0.5	1.1	0.5
Ni	1.7	1.0	2.4	1.5
Pb	1.1	0.4	1.2	0.5
Zn	1.9	0.4	1.4	0.6

Los resultados obtenidos son satisfactorios, observándose que para niveles bajos de analito, tanto en patrones como en muestras, se obtienen coeficientes de variación inferiores al 5%, mientras que para niveles altos son inferiores al 2.5%. Como es lógico, estos coeficientes son menores para los patrones que para las muestras.

La medida espectrofotométrica posee una buena precisión o repetibilidad, presentando una dispersión pequeña al repetir varias veces la lectura (<5%).

★ Precisión del procedimiento total o Reproducibilidad

Este estudio se presenta en el apartado 4.3.2 del capítulo III.

La reproducibilidad del método es satisfactoria, obteniéndose coeficientes de variación para todos los metales estudiados inferiores al 10%.

2.7.- ESTUDIO DE LAS INTERFERENCIAS QUÍMICAS

Como se ha indicado, las interferencias del análisis por espectroscopía de absorción atómica de llama pueden ser importantes, pero están muy bien estudiadas y se pueden controlar fácilmente.

Dada la naturaleza compleja de las muestras de suelo, se va a centrar el estudio en las interferencias químicas, las cuales constituyen el principal problema de esta técnica.

CROSBY (1977) señala que las interferencias químicas resultantes de la formación de compuestos en la fase sólida son muy problemáticas, existiendo en general, dos posibilidades para eliminar esta interferencia. La primera consiste en el uso de agentes liberadores (sales de lantano, de estroncio) o agentes protectores (AEDT); y la segunda consiste en elegir unas condiciones apropiadas en la llama.

Los ácidos minerales presentes en los extractos de las muestras producen diversas alteraciones en la señal de absorbancia de los analitos, siendo muy importante su conocimiento para la elección previa de los mismos. Así, L'VOV *et al.* (1975) señalan que el alcance de la reducción del Cr, Fe, Co y Ni a carburos antes de la volatilización en una llama aire/acetileno depende del anión presente. Esta reducción a carburos posibilita la aparición de numerosas interferencias, las cuales son más pronunciadas en llamas reductoras y para sulfatos y nitratos.

KHALID *et al.* (1990) estudian los efectos del HCl, HNO₃ y H₂SO₄ en la determinación del plomo, observando que el ácido sulfúrico produce las mayores variaciones de la señal, que pueden llegar a ser del 35 %.

El cobalto puede ser determinado sin dificultad por atomización en llama aire/acetileno (WELZ, 1985), aunque concentraciones elevadas de Cr, Ni, Cu, Mn y V pueden interferir. MITCHELL *et al.* (1987) indican que la determinación de cobalto en extractos de suelos con ácido acético sufre interferencias debidas a la presencia de calcio y aluminio.

VAN LOON (1980) señala que las posibles interferencias en la determinación del cromo son las causadas por el calcio, fósforo y silicio, aunque su efecto depresor suele ser mínimo. Sin embargo, la presencia de hierro y níquel causan severas

interferencias, siendo fuertemente dependientes de la composición de los gases de la llama. Estos efectos pueden ser reducidos o eliminados adicionando diversos compuestos (cloruro sódico, cloruro amónico, etc.) o trabajando con una llama oxidante; aunque en este último caso, su sensibilidad es reducida considerablemente con respecto a la obtenida en una llama rica.

En cuanto al cobre y el hierro, son unos de los elementos más frecuentes y fácilmente determinados por espectroscopía de absorción atómica de llama, no presentando interferencias en una llama de aire/acetileno. Para el hierro se recomienda trabajar con llamas muy oxidantes cuando la disolución contiene elevadas concentraciones de ácido nítrico (WELZ, 1985).

Asimismo, el manganeso, níquel y zinc son elementos muy poco problemáticos cuando se determinan por atomización en una llama aire/acetileno, encontrándose muy poco afectados por la presencia de interferentes.

El plomo puede ser determinado en una amplia variedad de llamas, pero la más común es la llama aire/acetileno. Normalmente se aconseja trabajar con la línea de resonancia a 283.3 nm, por ser una línea más estable y que presenta un menor nivel de interferencias de fondo, aunque en ocasiones puede interesar utilizar la línea a 217.0 nm, la cual es notablemente más sensible. Concentraciones elevadas de Mg y Al causan interferencias en la determinación del plomo. NAKAHARA *et al.* (1975) encuentran que la presencia de Al, B o Si en soluciones acuosas disminuye la señal del plomo a 217.0 nm, pudiendo corregirlo con la adición de Ca, K o Mg.

En el presente apartado se estudian una serie de aniones y cationes que pueden interferir en la determinación de Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn, ya que probablemente se encuentran presentes en la disolución del suelo. Los interferentes investigados son: aluminio, calcio, hierro, manganeso, magnesio, níquel, potasio, sodio, zinc carbonatos, cloruros y sulfatos; los cuales pueden variar al estudiar un metal u otro.

Para llevar a cabo el estudio de interferencias se optimizan las condiciones instrumentales para obtener la máxima señal posible. Se preparan, para cada metal, de dos a cuatro series (dependiendo del interferente) conteniendo la misma concentración del analito en particular y cantidades crecientes del anión o catión investigado.

En las Tablas XV-XVII se presentan los porcentajes de variación de la señal de absorbancia en presencia del interferente, considerando como *cero* la señal registrada en ausencia del mismo.

Se considera que una interferencia es significativa si produce una variación de la señal de $\pm 10\%$.

TABLA XV.- Variación de la absorbancia del Co y Cu en función de la concentración de interferente

VARIACIÓN DE LA ABSORBANCIA (%)			
COBALTO (0.5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentración de Interferente ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		
	10	100	500
Al	0	0	—
Ca	-4	-6	—
Fe	0	-6	-12
K	-6	-6	—
Mg	0	-6	—
Na	-4	-6	—
Zn	-6	-6	—
Mn	0	0	—
CO ₃ ²⁻	-6	-6	—
Cl ⁻	0	0	—
SO ₄ ²⁻	0	0	—
COBRE (1 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentración de Interferente ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		
	10	100	500
Al	0	0	—
Ca	-2	0	—
Fe	0	0	+5
K	0	0	—
Mg	0	0	—
Na	-2	0	—
Zn	0	0	—
Mn	0	0	—
CO ₃ ²⁻	0	0	—
Cl ⁻	0	0	—
SO ₄ ²⁻	0	0	—

— no ensayado

TABLA XVI.- Variación de la absorbancia del Cr, Fe y Mn en función de la concentración de interferente

VARIACIÓN DE LA ABSORBANCIA (%)			
CROMO (1 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentración de Interferente ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		
	10	50	100
Al	-4	-25	-32
Ca	-4	—	-4
Fe	-4	-23	-32
K	0	—	0
Mg	-4	-20	-25
Na	0	—	0
Ni	-4	-23	-27
CO ₃ ⁻	0	—	0
Cl ⁻	0	—	0
SO ₄ ⁻	0	—	0
HIERRO (3 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	100		
	10	100	
Al	+3	+7	
Ca	+2	+2	
K	0	+1	
Mg	+1	+2	
Na	+2	+4	
Zn	0	+3	
Mn	0	+1	
CO ₃ ⁻	0	+3	
Cl ⁻	0	+2	
SO ₄ ⁻	+1	+4	
MANGANESO (1 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	500		
	10	100	500
Al	0	0	—
Ca	-1	-2	—
Fe	0	+4	+12
K	-2	+2	—
Mg	-2	-2	—
Na	+2	+2	—
CO ₃ ⁻	0	+2	—
Cl ⁻	0	+2	—
SO ₄ ⁻	0	+1	—

— no ensayado

TABLA XVII.- Variación de la absorbancia del Ni, Pb y Zn en función de la concentración de interferente

VARIACIÓN DE LA ABSORBANCIA (%)			
NIQUEL (1 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentración de Interferente ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		
	10	100	500
Al	-3	0	—
Ca	0	0	—
Fe	-3	-7	-7
K	0	0	—
Mg	0	0	—
Na	0	0	—
CO ₃ ⁻	0	0	—
Cl ⁻	0	0	—
SO ₄ ⁻	-3	0	—
PLOMO (5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentración de Interferente ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		
	10	100	500
Al	0	0	—
Ca	0	+3	—
Fe	0	+1	+11
K	+1	+4	—
Mg	0	+1	—
Na	0	+1	—
Zn	+8	+10	—
Mn	+8	+11	—
CO ₃ ⁻	0	+1	—
Cl ⁻	+1	+4	—
SO ₄ ⁻	-1	0	—
ZINC (0.5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Concentración de Interferente ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)		
	10	100	500
Al	0	+1	—
Ca	0	+1	—
Fe	+1	+1	+6
K	+1	+2	—
Mg	0	+1	—
Na	0	+1	—
CO ₃ ⁻	+1	+1	—
Cl ⁻	0	+1	—
SO ₄ ⁻	+1	+1	—

— no ensayado

De los resultados obtenidos se observa que:

* La determinación de *cobalto* está prácticamente libre de interferencias químicas. Cabe resaltar que el efecto producido por la mayor parte de los interferentes estudiados es depresor, y entre ellos destacar el Ca que, tal como señala MITCHELL *et al.* (1987), llega a producir una variación del -6% y el Fe del -12%, cuando están presentes en concentraciones elevadas.

* La señal de absorbancia del *cobre* y del *níquel* no se ven alteradas por la presencia de los aniones y cationes investigados, resultado concordante con lo recogido en la bibliografía.

* El *cromo*, sin embargo, presenta serias interferencias depresoras de la señal. Además de los elementos señalados por VAN LOON (1980) y WELZ (1985) como más problemáticos en la determinación del cromo (hierro y níquel) también producen serias variaciones el aluminio y el magnesio. Concentraciones del orden de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ de estos elementos (Ni, Fe, Al y Mg) producen una disminución de la señal del cromo del orden del 20%.

* En el caso del *manganeso* y *zinc* se aprecian variaciones muy pequeñas de la señal de absorbancia (<2%), siendo la mayoría de ellas positivas. Sólo para la concentración máxima de hierro considerada ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$) se aprecian desviaciones del +12% y +6%, respectivamente.

* La presencia de niveles altos de aniones producen una ligera exaltación de la señal del *hierro* (+4%), y también concentraciones elevadas de Al ocasionan un incremento del 7%. El resto de cationes estudiados producen pequeñas variaciones positivas de la señal, pero no son significativas.

* Por último, la determinación del *plomo* se ve afectada principalmente por la presencia de Fe, Zn y Mn, quienes ocasionan una exaltación de la señal entre 8% y 11%. No observándose interferencias significativas debidas al Mg y Al, tal como señala VAN LOON (1980).

Todos los metales determinados en las condiciones instrumentales optimizadas, excepto el cromo, no presentan problemas de interferencias aniónicas

o catiónicas significativas, ya que las variaciones producidas por los mismos se encuentran por debajo del 10%, cuando la concentración de interferente es muy superior a la que puede estar presente en el extracto ácido del suelo.

★ Eliminación de las Interferencias en la Determinación del Cromo

Se ha observado que la determinación de cromo por espectroscopía de absorción atómica de llama presenta serias interferencias depresoras, tal como se recoge en la bibliografía (VAN LOON, 1980; WELZ, 1985; MOHAMMED, 1987).

Para reducir o eliminar estas interferencias hay dos posibilidades: adicionar una serie de compuestos, tales como NaCl ó NH_4Cl ; ó buscar unas condiciones en la llama adecuadas, aunque se pierda sensibilidad.

Ya que una de las necesidades planteadas que nos planteamos es simplificar el proceso, tanto en manipulación de las muestras como en tiempo, se decide ajustar de nuevo las condiciones de la mezcla de gases de la llama en busca de una proporción aire/acetileno que reduzca o elimine en lo posible dichas interferencias.

Para realizar este ajuste se prepara una disolución conteniendo $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de Cr y $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ de los principales interferentes observados (Fe, Ni, Al y Mg), y variamos la proporción de la mezcla aire/acetileno (al igual que los demás parámetros instrumentales) hasta la obtención de una señal lo más próxima posible a la obtenida en ausencia de interferentes. La mezcla así optimizada fue la siguiente: aire/acetileno 2.5:1, tal como se recoge en la Tabla I.

Una vez optimizadas estas condiciones, se repite el estudio de interferencias tal como se hizo anteriormente (Tabla XVIII).

Se observa que con las nuevas condiciones de determinación del cromo se reducen considerablemente las interferencias. El aluminio, magnesio y níquel causan una variación de la señal del $\pm 7\%$ cuando están presentes en una concentración de $50 \mu\text{g mL}^{-1}$, siendo este contenido muy superior al que se puede hallar en el extracto ácido del suelo. Cuando su concentración es el doble, la variación producida se duplica. Sin embargo, en el caso del hierro, sólo se aprecia una variación del -7% cuando su concentración es muy elevada ($500 \mu\text{g mL}^{-1}$).

TABLA XVIII.- Variación de la absorbancia del Cr en función de la concentración de interferente

VARIACIÓN DE LA ABSORBANCIA (%)				
CROMO (1 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)	Concentración de Interferente ($\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$)			
	10	50	100	500
Al	0	-7	-14	—
Ca	0	—	0	—
Fe	0	0	0	-7
K	0	—	0	—
Mg	0	-7	-14	—
Na	0	—	0	—
Ni	0	+7	+14	—
Mn	0	—	-7	—
Zn	0	—	0	—
CO ₃ ⁻	0	—	0	—
Cl ⁻	0	—	0	—
SO ₄ ⁻	0	—	0	—

— no ensayado

De los resultados obtenidos se puede afirmar que **variando, fundamentalmente, las condiciones de la llama aire/acetileno se han reducido de forma considerable y satisfactoria las interferencias presentes en la determinación de cromo, sin necesidad de recurrir a la adición de ningún reactivo corrector**, lo que simplifica el procedimiento y reduce la manipulación de las muestras y, por consiguiente, el tiempo de operación.

3.- **ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA**

3.1.- INTRODUCCIÓN

La vaporización electrotérmica constituye la técnica alternativa a la llama más importante en absorción atómica. Comparando ambas técnicas, la atomización electrotérmica ofrece las siguientes ventajas: elevados tiempos de residencia del analito en el atomizador (aumenta la sensibilidad y reduce el volumen de muestra a analizar), menor dependencia de la señal de las características físicas de la muestra, límites de detección más bajos, el empleo de un gas inerte disminuye la probabilidad de formación de óxidos del analito lo que implica un aumento de la probabilidad de formación de átomos libres con el empleo de tubos de grafito como sistemas de atomización, es posible el análisis de muestras sólidas, etc.

Las desventajas principales del horno de grafito frente a la llama radican fundamentalmente en la existencia de un mayor número de interferencias de matriz, o efectos interelementales (más difíciles de solucionar), el mayor tiempo necesario para la realización de los análisis, problemas debidos al gran fondo de absorción molecular de muchas muestras (necesidad de un buen corrector de fondo) y la puesta en marcha de un nuevo análisis implica la búsqueda laboriosa de condiciones de trabajo.

Es importante recordar que ambas técnicas son complementarias y nunca podrán competir entre sí.

El ciclo de calentamiento de un horno de grafito consiste esencialmente en tres etapas denominadas *secado*, *calcinación* y *atomización*. La optimización de cada una de estas etapas constituye un proceso de vital importancia en el desarrollo de un método analítico.

Así, en el proceso de *secado* se debe eliminar el disolvente evitando todo tipo de proyecciones de la muestra dentro del tubo. La temperatura final alcanzada dependerá del disolvente de la muestra, y el tiempo de secado varía en función del volumen de muestra empleado; pero la mejor forma de asegurar un buen secado es la observación visual mediante un espejo del interior del tubo. En ciertos casos (mezclas de disolventes, alta concentración de sólidos disueltos...) es recomendable realizar el

secado en dos etapas, lo cual proporciona condiciones de secado más reproducibles.

El propósito de la etapa de *pirólisis* (*calcinación o mineralización*) es eliminar toda la materia orgánica así como compuestos volátiles de la matriz a la mayor temperatura posible pero evitando cualquier posible pérdida del analito. La máxima temperatura viene determinada por la estabilidad térmica del elemento sujeto a estudio, y la duración dependerá de los constituyentes de la matriz.

Se alcanza la tercera etapa de *atomización* mediante una subida de temperatura lo más rápida posible, de tal forma que proporcione un pico o señal de máxima absorbancia (FERNÁNDEZ *et al.*, 1978). No debe ser demasiado alta, para evitar que se deterioren los tubos y que se vaporicen contaminantes no volátiles, ni demasiado baja porque entonces no se atomizará completamente el analito. Muchas de las interferencias que se encuentran al trabajar con horno de grafito provienen del hecho de que la muestra se atomiza en una atmósfera más fría que la superficie del tubo. L'VOV (1984) propuso el empleo de una plataforma de grafito donde se sitúa la muestra y se inserta en el interior del tubo de grafito (por lo que es conocido como *Plataforma de L'vov*). La plataforma se calienta primero por radiación de la pared del tubo de grafito, mientras que el tubo es calentado por una corriente eléctrica pasando a través de él; existe, por tanto, un retraso entre el calentamiento del tubo y la plataforma. La atomización de la muestra se retarda hasta que la atmósfera dentro del tubo presente una temperatura estable. Dicha plataforma permite, así, operar en condiciones conocidas como *atomización isotérmica*, que reduce el problema relacionado con el tiempo de residencia de los átomos libres en el tubo y disminuye la probabilidad de pérdidas del analito en forma de compuestos moleculares (PRUSZKOWSKA *et al.*, 1984).

En la última década se han producido importantes logros en la instrumentación y metodologías analíticas, avances que han tenido un gran impacto en la AAS-ETA: automuestreadores, tratamiento de la señal, diseño del horno, modo de operación, etc. Una combinación de todos estos factores constituyen el concepto de *STPF* (*stabilized temperature platform furnace*), en el que han sido pioneros SLAVIN (1981) y MANNING *et al.* (1983). Consiste en el uso de plataforma de L'vov, rampa de atomización máxima o "max power" (2000°C/s), diferencia de < 1000°C entre mineralización y atomización, flujo de gas cero en la etapa de atomización, calibrado por área integrada, uso de modificador de matriz, aparato con respuesta electrónica de alta velocidad y corrección de fondo eficaz. El trabajar bajo estas condiciones permite reducir o incluso eliminar un gran número de interferencias típicas de los hornos de

grafito como sistema atomizador.

El gran éxito de este concepto ha permitido la extensión de este procedimiento al análisis de sólidos y suspensiones (MILLER-IHLI, 1988; EPSTEIN *et al.*, 1989), empleando, en muchos casos, la calibración directa con patrones acuosos. Además, abre un camino potencial hacia el *análisis absoluto* (STURGEON, 1990).

Por este motivo, en el presente trabajo se han utilizado tubos de grafito con plataforma de L'vov para la determinación de cadmio, cobalto, cromo y níquel.

En algunas ocasiones, la volatilización incompleta de las muestras en la etapa de atomización hace que existan "efectos de memoria" de una muestra a la siguiente. Estos efectos se pueden eliminar mediante el empleo de una cuarta etapa considerada como *limpieza*, en la cual se aplican temperaturas superiores a las de atomización.

Las señales analíticas se miden como altura o área de pico, siendo la sensibilidad normalmente superior trabajando con altura, pero la precisión y la zona lineal del calibrado aumentan al medir la señal en área. Dadas estas consideraciones, se ha optado por utilizar el área de pico como medida de la absorbancia, aunque en la optimización de los programas del horno consideramos necesario la comparación de las dos respuestas.

En la literatura se describen numerosas *Interferencias* al trabajar con atomización electrotérmica, asociadas en muchos casos a las características del horno. Entre ellas se destacan: las interferencias *físicas*, que dependen de la naturaleza de la muestra; las *químicas*, que son las más importantes y pueden ser por formación de compuestos volátiles o compuestos refractarios, y por último las *no específicas*, de gran importancia por debajo de 300 nm.

La modificación de matriz ha sido propuesta por EDIGER (1975) como una técnica para conseguir una mejor separación del analito de sus acompañantes. Un modificador de matriz será cualquier sustancia que altere la estabilidad térmica de la matriz, y, en la mayoría de los casos, son empleados para aumentar la estabilidad del analito, aunque existen algunas excepciones al respecto (GUEVREMONT *et al.*, 1980). Existen numerosos reactivos utilizados habitualmente como modificadores de matriz: ácido fosfórico, fosfato amónico, nitrato magnésico, sales de níquel o cobre, sales de

lantano, etc.

Es importante señalar que la gran sensibilidad de esta técnica aumenta los problemas debidos a la contaminación, siendo fundamental el extremar todas las precauciones durante el tratamiento de las muestras. La puesta en solución mediante ataque ácido es un paso inevitable para una gran mayoría de muestras, tal como es nuestro caso, pudiéndose producir durante el mismo pérdidas del analito, excepto si trabajamos con recipientes cerrados. Los reactivos usados deben ser de alta pureza y emplearse en las mínimas cantidades posibles, además se debe extremar el lavado del material (al menos 24 horas con ácido antes de su uso).

El objetivo principal del presente capítulo es la puesta a punto de los métodos que permitan la determinación de cadmio, cobalto, cromo y níquel en la solución nítrica del suelo. Para ello, se evalúa la necesidad del empleo de modificadores de matriz con objeto de eliminar posibles interferencias, comparando distintos reactivos ampliamente reseñados en la bibliografía, en cada caso particular; y se seleccionarán aquellos métodos que permitan reducir y/o eliminar las interferencias, pero que al mismo tiempo ofrezcan la mayor rapidez y simplicidad posible, dado el elevado número de muestras a analizar.

Para la determinación del cadmio es necesario emplear la atomización electrotérmica, debido a los bajos niveles presentes en las muestras de suelo estudiadas. Sin embargo, la determinación de cobalto, cromo y níquel empleando esta técnica sólo se realiza en aquellas muestras cuyos niveles en dichos metales no permiten su cuantificación por absorción atómica con llama.

3.2.- DETERMINACIÓN DE CADMIO

Dado los bajos niveles de cadmio en los suelos, normalmente inferiores a $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (BOWEN, 1979), es necesario recurrir a la espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica para su determinación.

Al disolver las muestras de suelo estarán presentes altas concentraciones de ciertos elementos, tales como el silicio, hierro, aluminio, calcio, magnesio, sodio y potasio, ocasionando problemas de interferencias en la determinación de metales traza, tal como indica VAN LOON (1985).

JACKSON *et al.* (1990) señalan que el primer problema en la determinación del cadmio es su baja temperatura de aparición en el horno ($\approx 580^\circ\text{C}$), lo cual origina que la eliminación de los constituyentes de la matriz durante la mineralización sea difícil, sin llevar asociada la pérdida del analito. Muchos autores, entre ellos SLAVIN *et al.* (1983a), MURPHY *et al.* (1986) y ZHE-MING (1987), se han ocupado de estos problemas presentando una gran variedad de soluciones.

STEPHEN *et al.* (1987) y HALLS *et al.* (1987) señalan que el modificador de matriz más ampliamente utilizado para la determinación del cadmio es el fosfato amónico $-\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ ó $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4^-$, el cual permite alcanzar temperaturas de atomización del orden de 700°C sin pérdida del analito. La adición de nitrato de magnesio permite alcanzar temperaturas aún mayores (1000°C), al igual que el cloruro sódico (SLAVIN *et al.*, 1984). SCHLEMMER *et al.* (1986) proponen el uso del nitrato de paladio en combinación con el nitrato de magnesio, que está siendo cada vez más utilizado para una gran variedad de elementos y matrices.

En este estudio se optimizan, en primer lugar, las condiciones del programa de temperaturas sin utilizar ningún modificador de matriz, y a continuación empleando los siguientes modificadores: dihidrógeno fosfato amónico, nitrato de magnesio y la mezcla formada por dihidrógeno fosfato amónico y nitrato de magnesio (proporción 20:1) (SLAVIN, 1983b).

3.2.1.- DETERMINACIÓN DE CADMIO SIN MODIFICADOR DE MATRIZ

a) Optimización del programa del horno de grafito

Las muestras de suelo a analizar están en disolución ácida (nítrico), por lo que el ácido nítrico presente en la muestra actuaría como modificador.

En primer lugar se optimiza el tiempo y temperatura para la etapa de *secado*. En función del volumen de muestra inyectado ($20\mu\text{L}$) y dada la composición compleja de la muestra se establece, mediante visualización directa de la misma dentro del tubo, dos etapas de secado: una etapa a 100°C y otra a 135°C , con unos tiempos de rampa de 5 y 15 segundos respectivamente y unos tiempos de calentamiento de 10 y 20 segundos respectivamente.

La volatilización de la matriz de la muestra (*mineralización*) tal vez sea la etapa más importante, ya que en ella se deben eliminar la mayor parte de los elementos interferentes. Pero un inconveniente es de que sólo se pueden eliminar aquellos que sean más volátiles que el analito, y tal como señala VARMA (1990) la temperatura de mineralización característica para el cadmio es del orden de 250°C , por lo tanto es de esperar que en estas condiciones no se consiga una buena eliminación de interferentes.

Para optimizar la etapa de mineralización se fija la temperatura de atomización en 1500°C ya que, según datos bibliográficos, ésta viene menos influenciada por la matriz. Se varía la temperatura de mineralización de forma progresiva desde 150°C hasta 900°C . Para este ensayo se utiliza una muestra de suelo diluída hasta obtener un 0.5% en HNO_3 .

Los valores obtenidos se presentan en la Tabla XIX y en la Figura 9, tanto para la absorbancia medida en área como en altura de pico, ya que es importante comparar las dos a la hora de optimizar las condiciones para poder seleccionar de una manera más correcta las temperaturas óptimas. De la misma manera, también es de gran importancia el observar la forma de los picos con la variación de la temperatura de mineralización, debido a que valores altos de áreas pueden corresponderse a picos anchos e incompletos, como se puede observar en la Figura 10.

TABLA XIX.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	150	200	300	400	500	600	700	800	900
Abs.Area	0.091	0.087	0.088	0.083	0.080	0.072	0.074	0.040	0.000
Abs.Altura	0.159	0.156	0.150	0.146	0.137	0.128	0.131	0.086	0.010

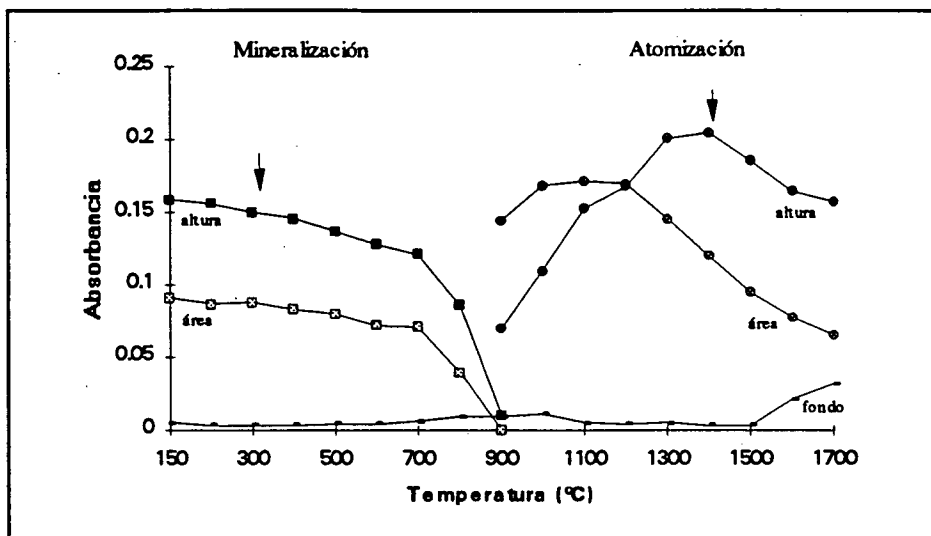


FIGURA 9.- Curvas de mineralización y atomización

Otro aspecto a tener en cuenta es la señal producida por la absorción de fondo, la cual se representa en la Figura 9. Existen ocasiones en que temperaturas de mineralización aparentemente buenas producen una elevada señal de fondo.

Por todo lo observado, se seleccionó como temperatura óptima de mineralización, en estas condiciones, 300°C ya que a partir de la misma se empiezan a producir pérdidas del cadmio. Dando un margen de seguridad, se elige la temperatura de trabajo 50°-100°C inferior al punto de inflexión.

El tiempo de rampa (en segundos) se fija de tal manera que produzca un incremento en la temperatura de 25°C por segundo.

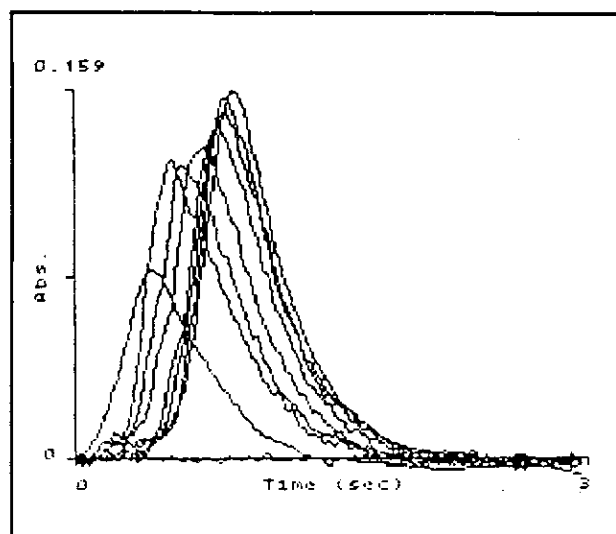


FIGURA 10.- Variación del pico atómico con la temperatura de mineralización

A continuación se estudia la temperatura óptima para la etapa de *atomización*, para lo cual se construye su curva fijando la temperatura de mineralización en 300°C y variando la de atomización desde 1000°C hasta 1600°C. Para obtener la máxima velocidad de calentamiento se hace ascender la temperatura del tubo en el menor tiempo posible, "rampa cero" (2000°C/s), y en esta etapa también se utiliza "gas stop", es decir, que el caudal del gas de purga (argón) fue cero para evitar que los átomos del analito se vean arrastrados fuera del tubo y al mismo tiempo aumentar su tiempo de residencia en el interior del mismo (HOENING *et al.*, 1991).

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XX y en la Figura 9.

TABLA XX.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1550	1600
Abs.Area	0.172	0.169	0.170	0.146	0.120	0.095	0.078	0.066
Abs.Altura	0.139	0.153	0.168	0.201	0.205	0.186	0.165	0.158

La temperatura de atomización seleccionada fue de 1400°C, ya que entre 1300° y 1500°C se observa una meseta en la curva de atomización (altura de pico) de

la Figura 9. En la curva para el área de pico no existe una correspondencia con la anterior, ésto es debido a la forma que adquiere el pico a medida que se varía la temperatura de atomización, tal como se aprecia en la Figura 11, donde valores elevados de áreas no se corresponden con buenos picos.

Para evitar los posibles problemas de efectos de memoria se introduce una última etapa, denominada de *limpieza*. La duración de esta etapa debe ser la mínima necesaria, ya que los tubos de grafito envejecen más rápidamente al someterlos a altas temperaturas. Por ello se trabaja en esta etapa con una temperatura de 2500°C durante 2 segundos.

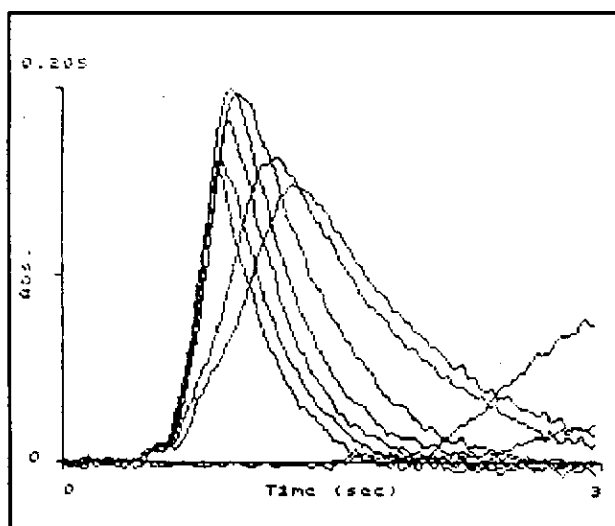


FIGURA 11.- Variación del pico atómico con la temperatura de atomización

En la Tabla XXI se recogen las condiciones finalmente establecidas en el horno de grafito para la determinación de cadmio en las muestras de suelo, sin empleo de modificador de matriz.

TABLA XXI.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	300	7	20	300
ATOMIZACIÓN	1400	0	3	0
LIMPIEZA	2500	1	2	300

Las temperaturas establecidas como óptimas para la determinación de cadmio, en estas condiciones, están en concordancia con los resultados presentados por PERTOLDI *et al.* (1986), VARMA (1990), etc.

b) Cantidad óptima de ácido nítrico

Las muestras se someten a un proceso de digestión en recipientes cerrados, bajo presión y usando energía de microondas como fuente de calentamiento. El reactivo utilizado es el ácido nítrico, y tal como se ha indicado, dicho ácido puede actuar como modificador de matriz en la determinación de cadmio por atomización electrotérmica, ya que, tal como indica MATOUSEK (1981), el tratamiento ácido disminuye la volatilidad del analito y convierte haluros interferentes en compuestos que exhiben una absorción de fondo baja.

Por este motivo, se procede a determinar la cantidad de ácido nítrico en la muestra a analizar que produce la mejor señal.

Para ello se prepara una muestra de suelo diluída de tal manera que presente una concentración en ácido nítrico de 0.25%. Se toman varias alícuotas de la misma a las que se les añaden cantidades crecientes de una disolución de HNO₃ al 2%. Con los datos obtenidos se construye la gráfica presentada en la Figura 12.

Se toma como concentración óptima la mínima cantidad de HNO₃ que da el valor máximo de absorbancia, de esta manera se intenta evitar en lo posible el deterioro del tubo de grafito. La concentración resultante fué 0.60%, ya que concentraciones superiores no producen ninguna variación de la señal.

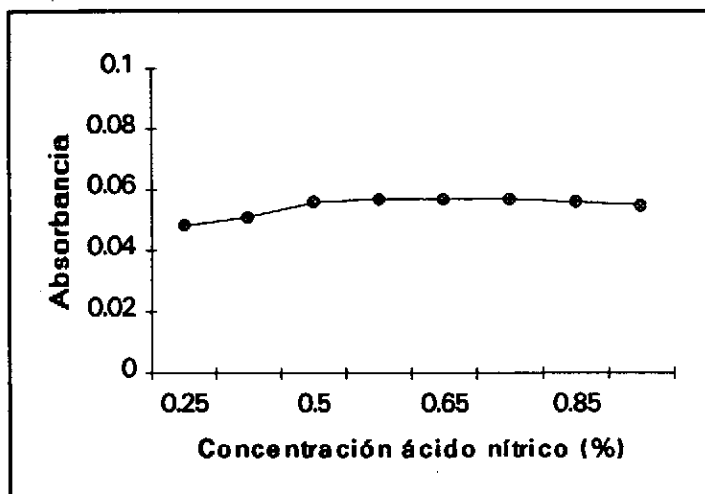


FIGURA 12.- Concentración óptima de ácido nítrico

3.2.2.- ESTUDIO DE MODIFICADORES DE MATRIZ

A.- *Determinación de Cd usando dihidrógeno fosfato amónico como modificador de matriz.*

La determinación de cadmio con atomización electrotérmica es especialmente difícil debido a su volatilidad, siendo ésta la causa de la baja temperatura de mineralización obtenida en el apartado anterior. Para aumentar dicha temperatura y eliminar los constituyentes de la matriz, uno de los modificadores químicos más ampliamente recomendados en la bibliografía es el fosfato, tanto en su forma dihidrógeno fosfato amónico, $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, como hidrógeno fosfato amónico, $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$, (SLAVIN *et al.*, 1983a; LEGRET *et al.*, 1985; HALLS *et al.*, 1987).

En este apartado se optimizan las condiciones para la determinación de cadmio utilizando el dihidrógeno fosfato amónico como modificador de matriz.

a) Optimización del programa del horno de grafito

Siguiendo el esquema de trabajo establecido inicialmente, la primera etapa a optimizar es el *secado*. Por visualización directa se establecen dos etapas, 100° y 135°C, garantizando de esta manera un secado suave y uniforme.

La temperatura óptima de *mineralización* se determina mediante la construcción de la curva de temperatura correspondiente. Para ello se utiliza una muestra de suelo con una señal de absorbancia suficientemente alta, y diluida de tal manera que tenga entre 0.6-0.7% de HNO_3 . A esta muestra se le añaden 5 μg de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, siendo el volumen de inyección 20 μL . La temperatura de atomización se fija en 1500°C.

En la tabla XXII se recogen los resultados obtenidos al variar la temperatura de mineralización desde 200° hasta 1000°C, y se representan en la Figura 13.

TABLA XXII.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	200	300	400	500	600	700	750	800	900	1000
Abs.Area	0.107	0.105	0.108	0.104	0.104	0.101	0.104	0.099	0.084	0.031
Abs.Altura	0.210	0.209	0.206	0.205	0.206	0.205	0.198	0.194	0.168	0.086

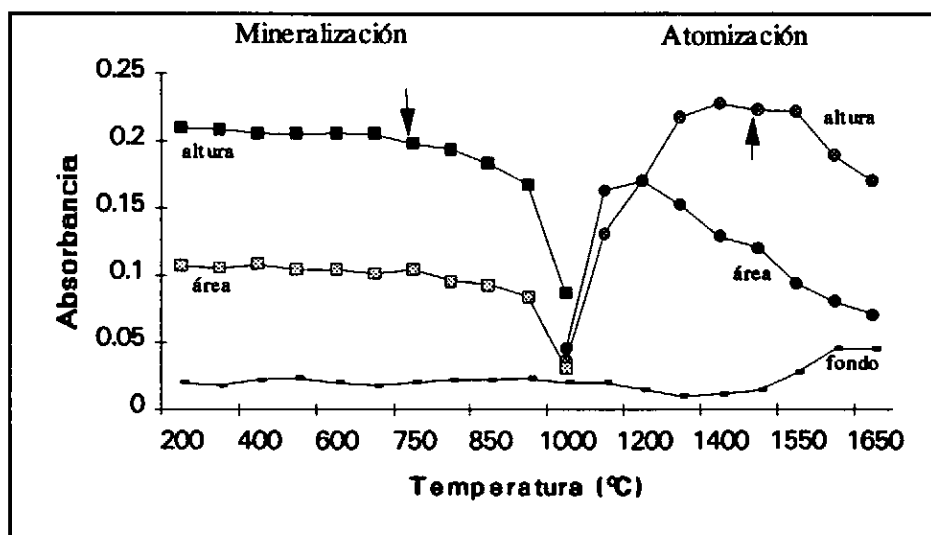


FIGURA 13.- Curvas de mineralización y atomización

Se selecciona como temperatura óptima de mineralización 700°C , ya que a partir de la misma se empiezan a producir pérdidas del analito.

En la Figura 14 se presentan las curvas obtenidas para este estudio de temperaturas, apreciándose perfectamente como a medida que se aumenta la temperatura de mineralización la altura e área de pico disminuyen, y se adelanta su aparición.

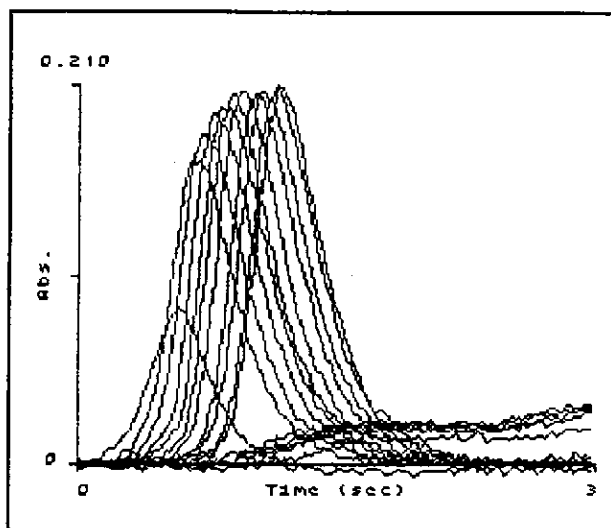


FIGURA 14.- Variación del pico atómico con la temperatura de mineralización

Se optimiza a continuación la temperatura de *atomización*. Se fija la temperatura de mineralización a 700°C y se aumenta gradualmente la temperatura de atomización desde 1000° hasta 1650°C .

En la Tabla XXIII se recogen los resultados obtenidos, tanto para la señal medida en área como en altura de pico. En la Figura 13 se aprecia como no se corresponden totalmente ambas curvas, lo cual queda justificado al observar la variación del pico atómico al incrementar la temperatura de atomización (Figura 15).

TABLA XXIII.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1550	1600	1650
Abs.Area	0.045	0.163	0.170	0.152	0.129	0.121	0.094	0.080	0.071
Abs.Altura	0.036	0.131	0.171	0.218	0.228	0.222	0.214	0.189	0.170

La temperatura de atomización adecuada se fija en 1500°C. Tal como señala LEGRET *et al.* (1985), el trabajar en modo máxima potencia permite reducir las temperaturas y tiempos de atomización.

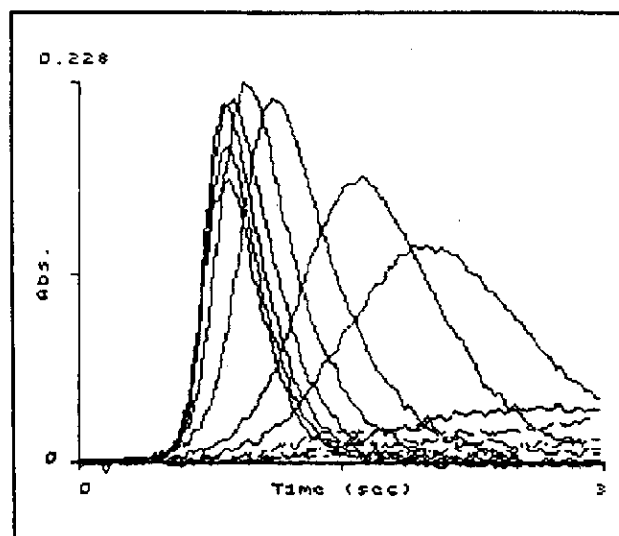


FIGURA 15.- Variación del pico atómico con la temperatura de atomización

Sin embargo, la absorción de fondo (Figura 13) aumenta cuando se incrementa la temperatura de atomización por arriba del valor establecido como óptimo.

A continuación se recoge el programa final del horno de grafito para la determinación de cadmio, usando $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ como modificador de matriz (Tabla XXIV).

TABLA XXIV.- Programa del horno de grafito

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	700	23	20	300
ATOMIZACIÓN	1500	0	3	0
LIMPIEZA	2500	1	2	300

b) Cantidad óptima de modificador

Cuando se utiliza un modificador químico es importante determinar la cantidad óptima del mismo para la determinación del analito.

Con este fin, se inyectan una serie de disoluciones que contienen el mismo volumen de una muestra de suelo, y cantidades variables de dihidrógeno fosfato amónico.

Se observa que al añadir cantidades superiores a 4-5 μg de modificador, no se obtiene una mejora en la señal, sino que por el contrario la absorción de fondo aumenta progresivamente (Figura 16).

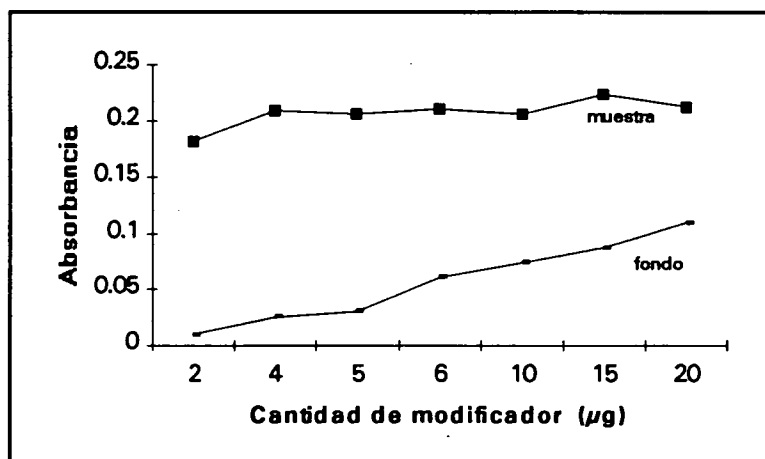


FIGURA 16.- Variación de la absorbancia en función de la cantidad de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$

La cantidad seleccionada como adecuada fueron 5 μg . Se comprueba un blanco del mismo obteniéndose valores muy bajos (0.005 unidades de absorbancia).

B.- Determinación de Cd usando nitrato de magnesio como modificador de matriz.

Otro compuesto químico utilizado como modificador de matriz en la determinación de cadmio es el nitrato de magnesio, solo o en combinación con otros reactivos (JACKSON *et al.*, 1990; WELZ, 1985).

a) Optimización del programa del horno de grafito

Al igual que en los anteriores apartados, se utilizan dos etapas de *secado* (100° y 135°C).

Para volatilizar la matriz de la muestra de la manera más eficaz posible se construye la curva de *mineralización* correspondiente a partir de una muestra de suelo (diluida hasta obtener un 0.6-0.7% de HNO_3). Se inyectan 15 μL de esta muestra y 5 μL de una disolución de 5000 $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, con lo cual la muestra contiene 25 μg de modificador. La mezcla se realiza en el interior del tubo de grafito. Se varía de manera gradual la temperatura de mineralización de 200°C hasta 1000°C con una temperatura de atomización de 1500°C.

En la tabla XXV se presentan los resultados obtenidos.

TABLA XXV.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Abs.Area	0.082	0.082	0.080	0.078	0.073	0.066	0.028	0.016	0.000
Abs.Altura	0.172	0.172	0.166	0.162	0.137	0.123	0.063	0.040	0.012

A partir de 350°-500°C se empieza a perder gradualmente el cadmio, tal como se observa en la Figura 17, por lo que se puede establecer como temperatura apropiada 450°C. Es interesante destacar la baja señal de la absorción de fondo que se obtiene.

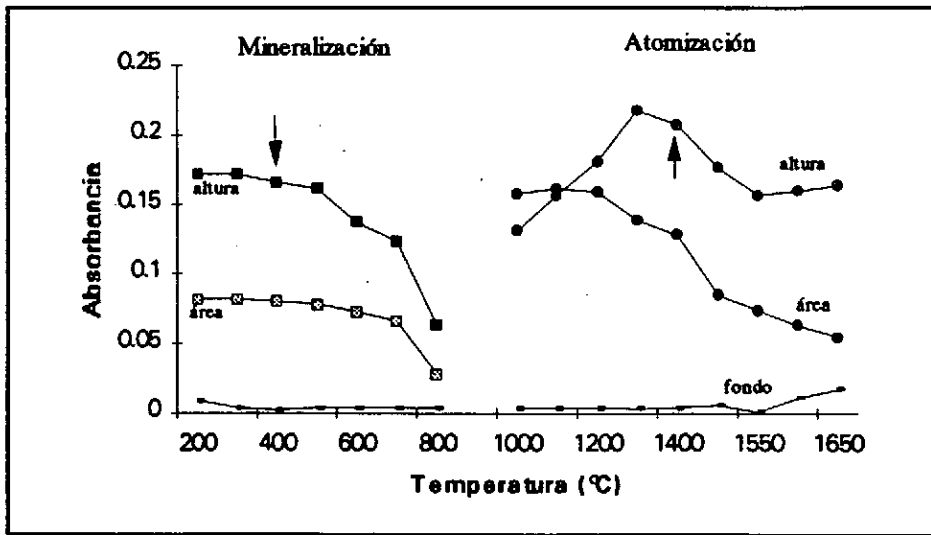


FIGURA 17.- Curvas de mineralización y atomización

Para optimizar la temperatura de *atomización* se mantiene la temperatura de mineralización a 450°C y se varía la de atomización desde 1000° hasta 1650°C. Los resultados se presentan en la Tabla XXVI.

Se elige como temperatura óptima 1400°C, siguiendo los criterios señalados anteriormente (comparación señal área y altura, observación de la variación del pico atómico).

TABLA XXVI.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1550	1600	1650
Abs.Área	0.158	0.162	0.159	0.139	0.121	0.085	0.074	0.063	0.055
Abs.Altura	0.131	0.157	0.181	0.221	0.208	0.177	0.157	0.160	0.164

En la Tabla XXVII se recoge el programa del horno de grafito establecido para la determinación de cadmio usando $Mg(NO_3)_2$ como modificador químico.

TABLA XXVII.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	450	13	20	300
ATOMIZACIÓN	1400	0	3	0
LIMPIEZA	2500	1	2	300

Las condiciones que se han encontrado como óptimas para este modificador no concuerdan con los datos recogidos por JACKSON y ALLOWAY (1990), quienes señalan que se pueden alcanzar temperaturas de mineralización cercanas a 1000°C.

b) Cantidad óptima de modificador

Para determinar la cantidad adecuada de nitrato de magnesio se toman una serie de alícuotas de una muestra de suelo a las que se añaden cantidades crecientes de modificador.

A medida que se incrementa la concentración del modificador no se aprecia una mejora significativa en la señal (Figura 18); pudiéndose considerar que 30 µg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ son suficientes.

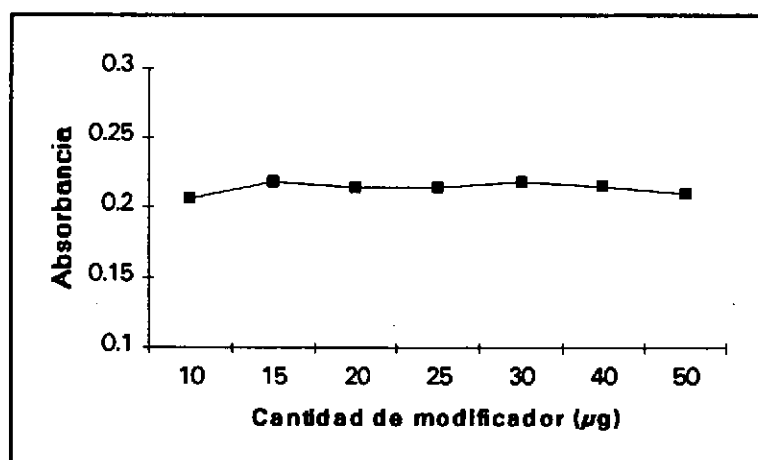


FIGURA 18.- Variación de la absorbancia en función de la cantidad de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

C.- Determinación de Cd usando dihidrógeno fosfato amónico-nitrato de magnesio como modificador de matriz.

La mezcla formada por $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ puede ser en ocasiones más adecuada que el uso del dihidrógeno fosfato amónico sólo, tal como señalan SLAVIN *et al.* (1983b) y VAN LOON (1985), ya que permite alcanzar temperaturas de mineralización más altas. Se recomienda utilizar una proporción 1:20 de esta mezcla $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4:\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, por lo que será la que se emplee en este estudio.

a) Optimización del programa del horno de grafito

Se prepara una disolución que contiene $40 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ y $2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, añadiéndole a la muestra $5 \mu\text{L}$ de dicha disolución. De esta manera, la muestra analizada contiene 200 y $10 \mu\text{g}$, respectivamente, de los reactivos indicados.

La etapa de *secado* se mantiene igual que en los apartados anteriores, una vez comprobado que seguía dando resultados satisfactorios.

La temperatura óptima de *mineralización* se determina mediante la construcción de la curva de temperatura correspondiente, usando una muestra de suelo (0.6-0.7% de HNO_3), de la que se inyectaron $15 \mu\text{L}$ junto con $5 \mu\text{L}$ de la mezcla de modificador. El volumen de inyección es de $20 \mu\text{L}$ y la temperatura de atomización se fija en 1500°C .

En la tabla XXVIII se recogen los resultados obtenidos al variar la temperatura de mineralización desde 150° hasta 1100°C , y se representan en la Figura 19.

TABLA XXVIII.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T ($^\circ\text{C}$)	150	300	500	700	800	850	900	1000	1100
Abs. Area	0.067	0.071	0.082	0.094	0.094	0.092	0.091	0.079	0.012
Abs. Altura	0.200	0.235	0.225	0.252	0.260	0.248	0.250	0.215	0.023

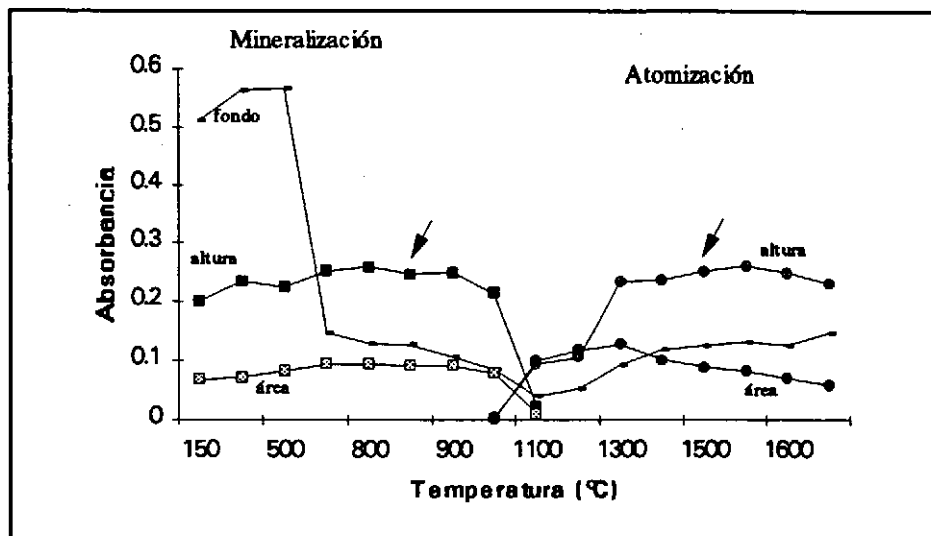


FIGURA 19.- Curvas de mineralización y atomización

Lo primero que llama la atención es la elevada señal de fondo que se obtiene, la cual va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura de mineralización.

Se selecciona como temperatura óptima de mineralización 850°C, ya que a partir de la misma se observan pérdidas del analito.

La temperatura de *atomización* se optimiza manteniendo fija la temperatura de mineralización a 850°C y aumentándola gradualmente desde 1000°C hasta 1650°C.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XXIX y en la Figura 19. Se consideran 1500°C como temperatura de atomización adecuada. Se observa que la señal de fondo se mantiene aproximadamente constante, y aumenta cuando se alcanza las temperaturas más altas de atomización.

TABLA XXIX.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1550	1600	1650
Abs. Área	0.001	0.090	0.118	0.128	0.102	0.090	0.083	0.070	0.058
Abs. Altura	0.004	0.084	0.106	0.234	0.238	0.253	0.262	0.250	0.231

El programa del horno de grafito establecido se presenta en la Tabla XXX.

TABLA XXX.- Programa del horno de grafito

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	850	29	20	300
ATOMIZACIÓN	1500	0	3	0
LIMPIEZA	2500	1	2	300

b) Cantidad óptima de modificador

Para establecer la cantidad óptima de la mezcla formada por $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (1:20) para la determinación de cadmio, se preparan una serie de disoluciones que contienen el mismo volumen de una muestra de suelo, y cantidades variables de dicha mezcla.

En la Figura 20 se representa la variación de la absorbancia en función del volumen de mezcla inyectado. Se observa que no se produce una mejora de la señal con volúmenes grandes, por lo cual es suficiente la adición de 5 μL de este modificador.

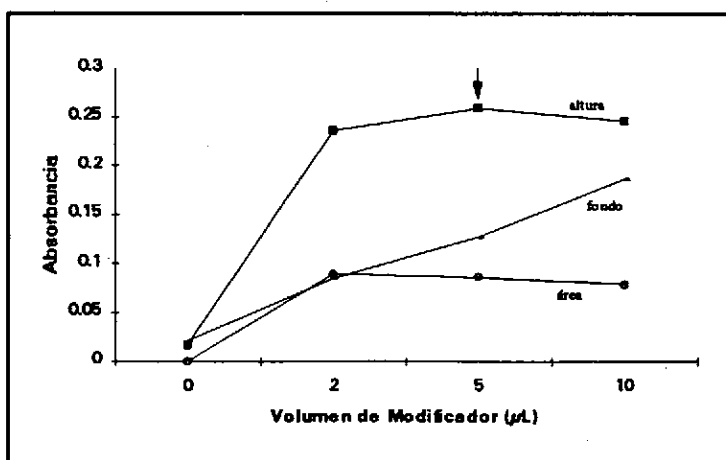


FIGURA 20.- Variación de la absorbancia en función del volumen de modificador

También se ensayan distintas proporciones de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, pero no se alcanzan resultados relevantes.

3.2.3.- MÉTODO SELECCIONADO PARA LA DETERMINACIÓN DE Cd EN MUESTRAS DE SUELO

El estudio de la determinación de cadmio por atomización electrotérmica se encamina hacia el empleo de modificadores de matriz, dada la volatilidad de este elemento.

De los modificadores químicos, aquí considerados, el que se presenta como más adecuado es el $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, ya que permite alcanzar una temperatura de mineralización razonablemente alta (750°C), haciendo posible que las interferencias sean volatilizadas antes de producirse la atomización del cadmio, tal como señalan STEPHEN *et al.* (1987) y HALLS *et al.* (1987).

En principio, se esperaba que el $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ proporcionase buenos resultados, consiguiendo mayores temperaturas de mineralización, de acuerdo con JACKSON *et al.* (1990), quienes señalan que este modificador permite alcanzar temperaturas de mineralización cercanas a 1000°C . Sin embargo, los resultados obtenidos no están en concordancia con esos datos no permitiéndolo sobrepasar los 350°C .

La mezcla de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ es capaz de elevar la temperatura de mineralización hasta 850°C , pero no se considera adecuada debido a que se produce una absorción de fondo muy considerable.

Las relativamente bajas temperaturas de atomización alcanzadas ($\approx 1500^\circ\text{C}$) en comparación con las principalmente usadas en la literatura (1600°C - 2000°C), coincide con lo obtenido por BAUCELLS *et al.* (1985a), quienes lo justifican por la rápida rampa de calentamiento (rampa cero).

En el presente apartado se estudian las rectas de calibrado y adición, sensibilidad, exactitud y precisión, al igual que las posibles interferencias químicas, para la determinación de cadmio utilizando dihidrógeno fosfato amónico como modificador de matriz con las condiciones señaladas en la Tabla XXIV.

1.- Rectas de calibrado y adición

La comparación de las pendientes de estas rectas indicará si el efecto de matriz ha sido eliminado.

Para obtener la recta de calibrado se prepara una disolución patrón de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cadmio, a partir de la cual se preparan disoluciones patrón diluidas ($0-3 \mu\text{g.L}^{-1}$) tomando volúmenes variables. A estas disoluciones se les adicionan $5 \mu\text{L}$ de una disolución de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ (0.1%) y se completa el volumen de inyección hasta $20 \mu\text{L}$ con una disolución de HNO_3 que proporcione una concentración en dicho ácido del 0.7%. La mezcla se realiza en el interior del tubo.

La recta de adición se prepara de manera análoga, inyectando disoluciones que contienen $5 \mu\text{L}$ de una muestra de suelo, volúmenes variables de la disolución patrón de cadmio ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$), $5 \mu\text{L}$ del modificador y se completa el volumen de inyección ($20 \mu\text{L}$) con una disolución de HNO_3 .

La Tabla XXXI recoge los valores obtenidos para ambas rectas, y se representan en la Figura 21. Todas las lecturas se realizan por triplicado.

TABLA XXXI.- Rectas de calibrado y adición para el cadmio.

CONCENTRACIÓN Cd ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICIÓN
0	0.005	0.069
0.5	0.077	0.146
1.0	0.144	0.206
1.5	0.212	0.266
2.0	0.267	0.322
2.5	0.336	0.377
$\text{Abs} = 0.0097 + 0.1310 [\text{Cd}]$ $\text{Abs} = 0.0790 + 0.1216 [\text{Cd}]$ $r = 0.9994$ $r = 0.9983$		
$LC_s = 0.0097 \pm 0.0095$ $LC_i = 0.1310 \pm 0.0064$		

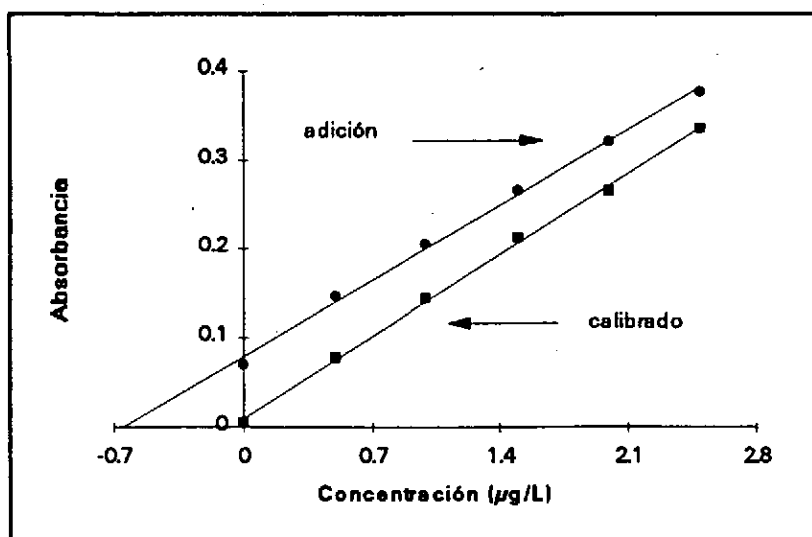


FIGURA 21.- Rectas de calibrado y adición para el cadmio

Se observa una buena linealidad de la respuesta en el rango de concentración de trabajo ($0-2.5 \mu\text{g.L}^{-1}$), el cual ha sido escogido de acuerdo con los niveles encontrados en las muestras. También se obtiene un buen paralelismo entre ambas rectas, pero para comprobarlo estadísticamente se aplica el test de la igualdad de las pendientes, descrito previamente.

De esta manera se comprueba que no existen diferencias significativas entre las pendientes de la recta de calibrado y la de adición, por lo que se puede realizar todas las cuantificaciones de los análisis haciendo uso de las rectas de calibrado. SLAVIN *et al.* (1989) afirman que cuando se trabaja en condiciones *STPF* el método de adiciones puede ser obviado, y aunque en situaciones ideales este método no debe introducir errores, es lento y reduce la precisión analítica. HOLMGREN *et al.* (1993) realizan la determinación de Cd en muestras de suelo utilizando el método de adiciones.

2.- Sensibilidad

Cuando se trabaja en espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica para evaluar la sensibilidad de un método es necesario estudiar los

límites de detección y cuantificación, y la masa característica.

★ Límites de Detección y Cuantificación

En este caso se va a determinar los límites de detección (LDD) y cuantificación (LDQ) tanto para la determinación (*instrumental*), como para el proceso global (*del método*).

Para realizar este estudio se preparan diez blancos de reactivos (0.6% HNO₃), y también diez blancos de muestra, es decir, sometidos a todo el proceso analítico. Como pendiente se toma el valor recogido en la Tabla XXXI. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XXXII.

TABLA XXXII.- Límites de detección y cuantificación del cadmio, instrumental y del método

	Valor medio $\pm \sigma$	LDD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LDQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
INSTRUMENTAL	$0.004 \pm 8.16 \cdot 10^{-4}$	0.02	0.06
DEL MÉTODO	$0.005 \pm 1.37 \cdot 10^{-3}$	0.03	0.10

★ Masa Característica

La pendiente de la curva de trabajo es una propiedad del elemento en particular. La masa característica, m_o , es el valor usado para definir la pendiente de esta curva o, recíprocamente, la sensibilidad (SLAVIN, 1989). Fue propuesto por L'VOV (1986) y se define como la masa del analito (en pg) que produce una señal de absorbancia integrada con un área igual a 0.0044 absorbancia.segundo (o 1% de absorción.segundo).

Se calcula de la siguiente manera:

$$m_o = \frac{(\mu\text{L muestra}) (\text{concentración } \mu\text{g.L}^{-1}) 0.0044}{\text{Abs.muestra} - \text{Abs.blanco}}$$

SLAVIN *et al.* (1984) indican que la masa característica se mantiene constante

(dentro de un 20%) cuando es determinada por diferentes operadores, con distinto instrumental, matrices, etc.

Su valor se calcula para distintas concentraciones de analito, obteniéndose como valor medio $0.63 \pm 0.03 \text{ pg}$, resultado muy satisfactorio al compararlo con datos bibliográficos ($\approx 0.5 \text{ pg}$).

3.- Exactitud

Se estudia la exactitud del método de determinación del cadmio, y también la exactitud del procedimiento global.

El primer apartado, se lleva a cabo mediante el estudio de la recuperación analítica (definida previamente) de adiciones estándar de cadmio a una muestra de suelo previamente digerida. Se determina el contenido de cadmio presente en la muestra y a continuación se realizan varias adiciones de patrón (a diferentes niveles) a distintas alícuotas de la muestra. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla XXXIII, encontrándose todos los porcentajes de recuperación dentro del intervalo óptimo del 90-110%.

TABLA XXXIII.- Estudio de la recuperación analítica para la medida

Concentración Cd ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			
[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
0.52	0.50	1.05	106
"	1.0	1.56	107
"	1.5	2.00	96

Se investiga a continuación la exactitud del método, mediante las recuperaciones analíticas y también utilizando materiales de referencia del BCR.

Para estudiar las recuperaciones analíticas del procedimiento global, se seleccionan dos muestras de suelo con distintos niveles de cadmio. Se toman seis alícuotas de cada una de ellas, exactamente pesadas, se someten al tratamiento de digestión, se diluyen convenientemente y analizan. Una vez determinado el contenido en cadmio de las mismas, se toman otras seis alícuotas de cada una de ellas a las que

se adiciona una concentración de cadmio patrón similar a la encontrada en las mismas. A continuación se tratan de igual manera y analizan.

En la Tabla XXXIV se muestran los valores medios obtenidos para las concentraciones y porcentajes de recuperación.

TABLA XXXIV.- Estudio de la recuperación analítica para el método

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
MUESTRA 1	0.10	0.10	0.19	85
MUESTRA 2	0.60	0.60	1.13	89

Los porcentajes de recuperación alcanzados se encuentran próximos al intervalo óptimo del 90%-110%, considerándolos satisfactorios, sobre todo teniendo en cuenta las dificultades que entraña la extracción cuantitativa de este metal, dada su volatilidad.

A continuación se estudia la exactitud del método haciendo uso de dos materiales de referencia certificados del Community Bureau of Reference (BCR): BCR 141 (*calcareous loam soil*) y CRM 277 (*estuarine sediment*), los cuales presentan concentraciones distintas de cadmio.

Se toman seis alícuotas de cada uno de ellos, pesadas exactamente ($\approx 0.3000\text{g}$) y se someten a todo el proceso de digestión. Seguidamente se analizan por espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica en las condiciones seleccionadas.

Para la evaluación de los resultados se siguió el criterio establecido en la información proporcionada por el BCR, tal como se describió en el apartado 4.3.1 del capítulo III. Los datos necesarios para los cálculos figuran en la documentación aportada por el BCR con el material de referencia (BCR, 1983; BCR, 1988).

En la Tabla XXXV se presentan los valores medios obtenidos (\pm intervalo de confianza) y el *rango satisfactorio*, habiendo comprobado previamente que los resultados obtenidos son perfectamente comparables con los valores certificados (*reperibilidad*). También se expone el coeficiente de variación para cada serie, y el

cociente *valor medio experimental/valor medio certificado* en porcentaje, el cual indica la "recuperación" obtenida de la cantidad de cadmio presente en el material certificado.

TABLA XXXV.- Estudio de la exactitud del método

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Valor obtenido	Rango satisfactorio	% R	% CV
BCR 141	0.31 ± 0.02	0.36 ± 0.22	86	6.4
CRM 277	10.87 ± 0.36	11.88 ± 1.54	91	3.5

El "porcentaje de recuperación" para el BCR 141 no cae dentro del intervalo óptimo 90%-110%, lo que indicaría una incompleta extracción del cadmio presente en la muestra. Sin embargo, si observamos el *rango satisfactorio* la media experimental se encuentra perfectamente comprendido en el mismo, siendo, por tanto, correctamente comparable con el valor certificado. Tal como se ha señalado anteriormente, este método de evaluación de los resultados es más realista que las pruebas normales de significancia, motivo por el cual se obtiene un *rango satisfactorio* bastante amplio, en este caso, dada la variabilidad general registrada al analizar el cadmio de esta muestra.

Para el material de referencia CRM 277 se aprecian unos buenos resultados, alcanzando una mayor *recuperación*.

De los resultados obtenidos en el estudio de la exactitud del método, tanto para las recuperaciones analíticas como para los materiales de referencia, es de señalar que el método de tratamiento de las muestras de suelo permite alcanzar una extracción cuantitativa del cadmio presente en las mismas.

4.- Precisión

★ Precisión de la medida o Repetibilidad

La reproducibilidad con la inyección se estudia con patrones de cadmio de distintas concentraciones y con muestras que presentan diferentes contenidos del analito, haciendo diez análisis consecutivos en cada caso, y calculando sus respectivos coeficientes de variación (Tabla XXXVI). Se observa que los resultados obtenidos son

buenos, presentando coeficientes de variación próximos al 1 %, con excepción de la muestra de menor concentración para la cual su valor es 2.9 %.

TABLA XXXVI.- Precisión de la medida

Absorbancia			
Patrón $0.5\mu\text{gL}^{-1}$	Patrón $2\mu\text{gL}^{-1}$	Muestra 1	Muestra 2
0.069	0.215	0.079	0.194
0.070	0.217	0.080	0.195
0.069	0.213	0.079	0.194
0.070	0.217	0.084	0.200
0.068	0.214	0.085	0.197
0.069	0.215	0.083	0.196
0.068	0.219	0.085	0.197
0.070	0.215	0.081	0.197
0.067	0.216	0.080	0.200
0.067	0.218	0.082	0.199
$\bar{X} = 0.069$	$\bar{X} = 0.216$	$\bar{X} = 0.082$	$\bar{X} = 0.197$
$\sigma = 1.16 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 1.85 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 2.34 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 2.23 \cdot 10^{-3}$
CV = 1.7 %	CV = 0.9 %	CV = 2.9 %	CV = 1.1 %

★ Precisión del procedimiento total o Reproducibilidad

Para estudiar la reproducibilidad del método se parte de tres muestras, con niveles distintos de cadmio, de las cuales se toman seis porciones o alícuotas, se someten al proceso de digestión y se lleva a cabo su análisis.

Para cada serie se calcula el valor medio de la concentración, desviación estándar y el coeficiente de variación. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla XXXVII.

Se obtienen coeficientes de variación superiores a los alcanzados para la medida, como cabría esperar, pero no superando en ningún caso el 10%.

TABLA XXXVII.- Reproducibilidad del método

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
0.30	0.52	0.78
0.30	0.50	0.83
0.25	0.54	0.67
0.27	0.48	0.71
0.28	0.52	0.81
0.27	0.46	0.66
$\bar{X} = 0.28$	$\bar{X} = 0.50$	$\bar{X} = 0.74$
$\sigma = 0.02$	$\sigma = 0.03$	$\sigma = 0.07$
CV = 6.4 %	CV = 5.8 %	CV = 9.8 %

5.- Interferencias

En espectroscopía de absorción atómica las determinaciones cuantitativas sólo pueden llevarse a cabo por comparación con sustancias patrón, por tanto, cualquier alteración que se produzca en la muestra y no en la sustancia patrón produce una interferencia.

Las interferencias que se producen con atomización electrotérmica son bastante similares, aunque en menor extensión, a las que se producen en una llama.

Dependiendo de su naturaleza se pueden encontrar diversos tipos de interferencias: físicas, por absorción de fondo, espectrales, efectos de memoria y químicas.

Las *interferencias físicas* están causadas por las diferentes propiedades físicas de las muestras y los patrones (viscosidad, tensión superficial, densidad...) que varían la forma en que se deposita la muestra en el tubo de grafito.

La intensa *absorción de fondo* constituye uno de los problemas fundamentales de la cámara de grafito y es debida al aumento de la absorción por la aparición de absorción molecular (no específica). Presentando mayores problemas cuando se trabaja a longitudes de onda inferiores a 300 nm, ya que el tiempo de absorción del vapor molecular es elevado.

Por este motivo la señal de absorción estará formada por dos componentes, la absorción del elemento y la absorción no específica de fondo. Existen dos formas para reducir o incluso eliminar este tipo de problema: la selección de un programa térmico adecuado del horno y la corrección del fondo. El principal objetivo del programa de temperaturas es eliminar al máximo posible, antes del proceso de atomización, los componentes de la matriz distintos del analito que absorban radiación. Dado que el proceso de atomización es transitorio, la corrección de fondo debe realizarse de forma simultánea a la medida analítica. Esta corrección puede efectuarse por una de las dos técnicas convencionales: utilizando una fuente de luz que emita un espectro continuo con una lámpara de arco de deuterio (se utiliza para el rango del ultravioleta) o una lámpara de wolframio (rango del visible), o bien utilizar la corrección por efecto Zeeman.

El cadmio se determina a 228.8 nm siendo imprescindible el uso de un corrector de fondo. Se ha utilizado como sistema corrector la lámpara de deuterio que, junto con el programa propuesto, elimina perfectamente esta interferencia, como se puede observar, a modo de ejemplo para una muestra, en la Figura 22.

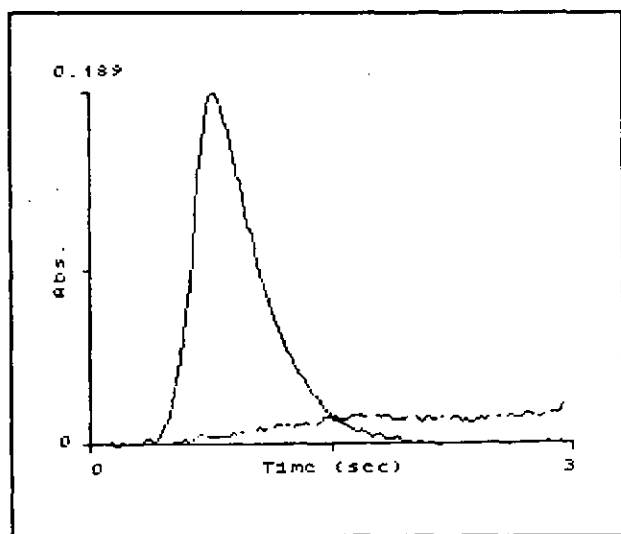


FIGURA 22.- Eliminación de la absorción de fondo

En algunas ocasiones, la volatilización incompleta de las muestras en la etapa de atomización hace que existan *efectos de memoria* de una muestra a la siguiente. En

el caso de la determinación de cadmio, como la temperatura de atomización óptima es relativamente baja (1550°C) podrían surgir este tipo de efecto, por lo que, tal como recomiendan BAUCELLS *et al.* (1985b), se introduce una etapa de secado a alta temperatura (2500°C).

Las *interferencias químicas* son muy importantes, y se manifiestan por la formación de un compuesto que impide la atomización cuantitativa del elemento. Pueden ser de diversos tipos: por formación de carburos, por condensación o interferencias de aniones y cationes, etc. En el caso del cadmio, se pueden formar cloruros volátiles dando lugar a pérdidas importantes de analito si se trabaja en soluciones clorhídricas; por esta razón es aconsejable el uso de oxiácidos para el ataque de las muestras. Existen aniones y cationes que se encuentran presentes en la solución del suelo en concentraciones muy superiores al cadmio, pudiendo ocasionar una depresión o exaltación de la señal de absorbancia, por lo que es de gran interés su estudio. Normalmente, para evitar estos problemas se recurre a una etapa de extracción con disolventes orgánicos previa a la determinación, lo cual es laborioso, lento y supone una mayor manipulación de la muestra (URE *et al.*, 1976; PEDERSEN *et al.*, 1980).

Las interferencias estudiadas fueron el potasio, sodio, calcio, manganeso, magnesio, zinc, aluminio, hierro, cloruros, carbonatos y sulfatos. Estos elementos fueron seleccionados en base al conocimiento de sus efectos sobre el comportamiento del cadmio (SUZUKI *et al.*, 1982) y de acuerdo con su abundancia en las muestras de suelo (ALLOWAY, 1990).

Para llevar a cabo este estudio se preparan tres series de disoluciones que contengan $1.25\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ de cadmio y 5, 15 y $25\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$ del elemento interferente, respectivamente. En la Figura 23 se representa la variación de la absorbancia (%) de la señal obtenida en presencia de interferente con respecto a la registrada en ausencia del mismo.

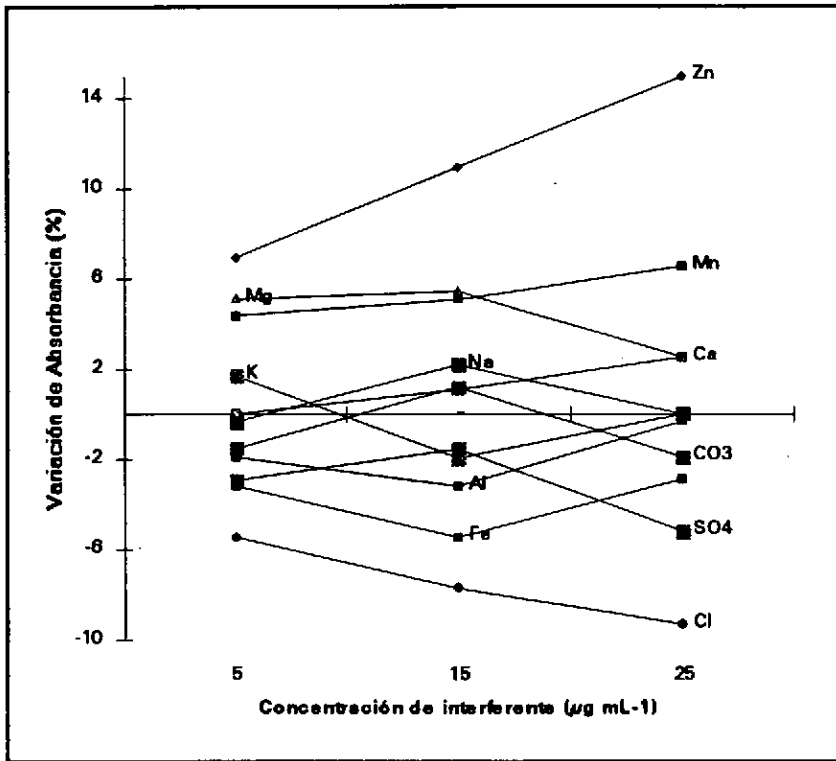


FIGURA 23.- Variación de la absorbancia del cadmio ($1.25 \mu\text{g.L}^{-1}$) en función de la concentración de interferente

Los efectos interferentes más importantes fueron los debidos a los cloruros y al zinc. Varias interferencias son causadas por los cloruros presentes originalmente en las muestras y/o añadidos durante la preparación de las soluciones a analizar. En función de las reacciones que tienen lugar en la fase sólida y/o gaseosa en el horno, la interferencia del cloruro ha sido interpretada en términos de formación de compuestos volátiles, procesos en fase vapor y oclusión del analito en la matriz (MATSUSAKI *et al.*, 1981). Como se observa en la Figura 23 los cloruros producen una depresión de la señal debido a la formación de cloruros de cadmio volátiles. El zinc origina la mayor exaltación de la señal, no encontrando justificación en la bibliografía.

En cuanto al hierro, se aprecia una depresión media, menos significativa que la encontrada por BAUCCELLS *et al.* (1985b) en sus trabajos.

Todos los demás aniones y cationes producen alteraciones de la señal de escasa

importancia, comprendidos todos ellos en un rango de variación de $\pm 6\%$.

Teniendo en cuenta que una interferencia se considera significativa si produce una variación en la señal de absorbancia de $\pm 10\%$, y que los todos los elementos investigados están presentes en la disolución diluída de trabajo (muestra original 10 veces diluída) en concentraciones muy inferiores a las aquí estudiadas, las interferencias son favorablemente reducidas bajo estas condiciones de operación en comparación con lo reportado para otras determinaciones de cadmio (CRUZ *et al.*, 1974).

3.3.- DETERMINACIÓN DE COBALTO

El cobalto está presente en los suelos en el rango de $0.1-50 \mu\text{g}.\text{mg}^{-1}$, dependiendo fundamentalmente del origen natural del mismo (HAMILTON, 1994). Por este motivo, y dada la variabilidad de los suelos estudiados en la presente memoria, no se ha podido determinar el cobalto de todas las muestras por espectrofotometría de absorción atómica de llama, siendo necesario recurrir a técnicas más sensibles, como la atomización electrotrémica, para completar el análisis de todos los suelos implicados.

Cuando se emplea esta técnica para la determinación directa de cobalto en matrices complejas, como es el caso del suelo, supone considerables dificultades debido a las interferencias de matriz y a los bajos niveles que se necesitan detectar. Muchos autores recurren a la extracción con disolventes o separación de la matriz en una columna de intercambio, lo cual conlleva a una peor selectividad y mayor laboriosidad en el proceso. Sin embargo, SLAVIN *et al.* (1975) y PETROV *et al.* (1980) encontraron que la determinación directa de cobalto en matrices difíciles con la técnica de la cámara de grafito era mejor y de mayor simplicidad.

El modificador de matriz más ampliamente recomendado para el cobalto es el nitrato de magnesio (SLAVIN *et al.*, 1982), aunque PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) señalan que sólo permite elevar un poco la temperatura de mineralización, alcanzando 1300°C . SANDERS (1983) y SHENGJUN *et al.* (1991) realizan la determinación sin empleo de modificador, en medio nítrico.

En el presente apartado se establecerá un programa óptimo para la determinación de cobalto en el extracto ácido de suelo, estudiando y comparando las siguientes condiciones: sin modificador de matriz (medio nítrico), y con los modificadores $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ y Pd.

3.3.1.- DETERMINACIÓN DE COBALTO SIN MODIFICADOR DE MATRIZ

a) Optimización del programa del horno de grafito

Para optimizar el tiempo y temperatura de *secado* se ensayan las condiciones establecidas para el cadmio, resultando ser adecuadas ya que la muestra y el volumen de inyección siguen siendo los mismos. Por lo tanto, se establecen dos etapas a 100° y 135°C.

La etapa de *mineralización* se optimiza construyendo su correspondiente curva de temperatura. La temperatura de atomización recomendada es de 2500°C (WELZ, 1985), por lo que se fija en ese valor y se varía la temperatura de mineralización desde 400° hasta 1700°C (Figura 24). Se inyectan 20 μL de muestra que se ha diluido hasta obtener una concentración en HNO_3 próxima al 0.5%. Los resultados se presentan en la Tabla XXXVIII.

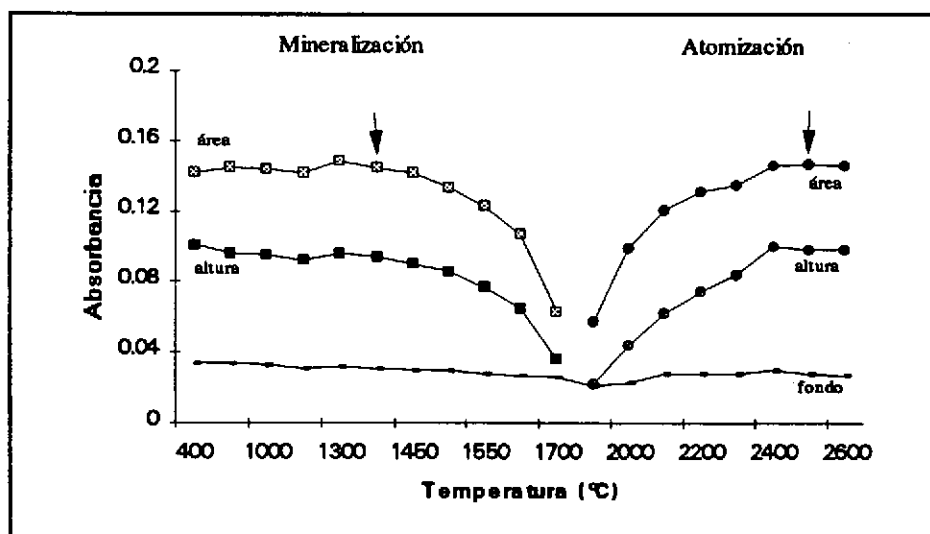


FIGURA 24.- Curvas de mineralización y atomización

TABLA XXXVIII.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	400	800	1000	1200	1300	1400	1450	1500	1600	1700
Abs.Area	0.142	0.145	0.144	0.142	0.149	0.145	0.142	0.134	0.107	0.063
Abs.Altura	0.101	0.095	0.095	0.092	0.096	0.094	0.090	0.086	0.065	0.036

La absorción de fondo presenta un valor bastante bajo y constante a lo largo de la curva de temperaturas.

La temperatura de mineralización seleccionada fue 1400°C, y a partir de ella se empiezan a apreciar pérdidas de cobalto.

Para optimizar la temperatura de *atomización*, se mantiene la temperatura establecida de mineralización y se varía la de atomización a partir de 1800°C. En la Tabla XXXIX y Figura 24 se muestran los resultados obtenidos.

TABLA XXXIX.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1800	2000	2100	2200	2300	2400	2450	2500	2550	2600
Abs.Area	0.057	0.099	0.121	0.131	0.135	0.146	0.144	0.147	0.143	0.146
Abs.Altura	0.022	0.044	0.062	0.074	0.084	0.099	0.094	0.098	0.097	0.098

Se selecciona 2500°C como temperatura de atomización. Al ser una temperatura elevada no cabría esperar muchos problemas de efectos de memoria, siendo suficiente una temperatura de limpieza un poco superior (2600°C).

El programa del horno de grafito establecido en estas condiciones se presenta en la Tabla XL.

TABLA XL.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1400	51	20	300
ATOMIZACIÓN	2500	0	5	0
LIMPIEZA	2600	1	2	300

Las temperaturas de mineralización y atomización encontradas como óptimas son análogas a las usadas por SHENGJUN *et al.* (1991).

b) Cantidad óptima de ácido nítrico

Se comienza evaluando si la concentración de ácido nítrico en las muestras produce variaciones en la señal de absorbancia. Para ello se diluye una muestra de suelo hasta obtener un 0.25% en HNO_3 , se toman varias alícuotas de la misma y se les adicionan cantidades variables de una disolución de ácido nítrico al 2%. Los resultados se presentan en la Figura 25.

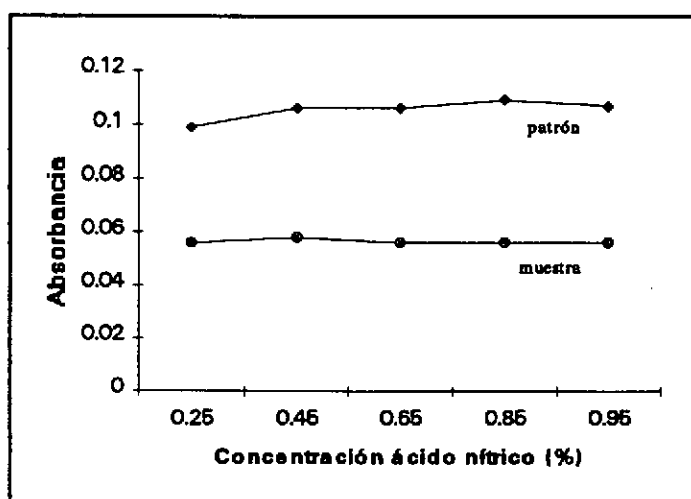


FIGURA 25.- Concentración óptima de ácido nítrico

También se estudia la influencia de la concentración de ácido en un patrón acuoso de cobalto, como se observa en la Figura 25. Tanto para la muestra como para el patrón la variación producida en la señal es pequeña, por lo que se prepararán las disoluciones de trabajo con un 0.5-0.6% de HNO_3 .

3.3.2.- ESTUDIO DE MODIFICADORES DE MATRIZ

A.- *Determinación de Co usando nitrato de magnesio como modificador de matriz.*

Debido a las altas temperaturas de mineralización alcanzadas, para el cobalto, sin necesidad de utilizar un modificador de matriz, existen pocos estudios en la bibliografía que hagan uso de ellos.

Sin embargo, el nitrato de magnesio destaca por ser el más recomendado para la determinación de cobalto por atomización electrotérmica (SLAVIN *et al.*, 1982; PRUSZKOWSKA *et al.*, 1984).

a) *Optimización del programa del horno de grafito*

La cantidad de $Mg(NO_3)_2$ adicionada a las muestras para realizar los ensayos de optimización del programa de temperaturas es de 50 μg .

La primera etapa a optimizar es la del secado el cual debe ser homogéneo, no se deben producir salpicaduras y se establece mediante comprobación visual del interior del tubo. Se realizan dos etapas de *secado* a 100° y 135°C.

La volatilización de la matriz de la muestra es la etapa más importante. Para su estudio se fija la temperatura de atomización a 2500°C y se varía la temperatura de mineralización hasta observar pérdidas del analito. La Tabla XLI y Figura 26 recogen los resultados obtenidos.

TABLA XLI.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	400	800	1000	1200	1300	1400	1450	1500	1600	1700
Abs.Area	0.145	0.155	0.156	0.155	0.163	0.157	0.152	0.150	0.128	0.088
Abs.Altura	0.099	0.101	0.099	0.097	0.101	0.096	0.090	0.087	0.074	0.044

La temperatura óptima de *mineralización* es de 1400°C. En la figura se observa una absorción de fondo algo mayor que en el apartado anterior.

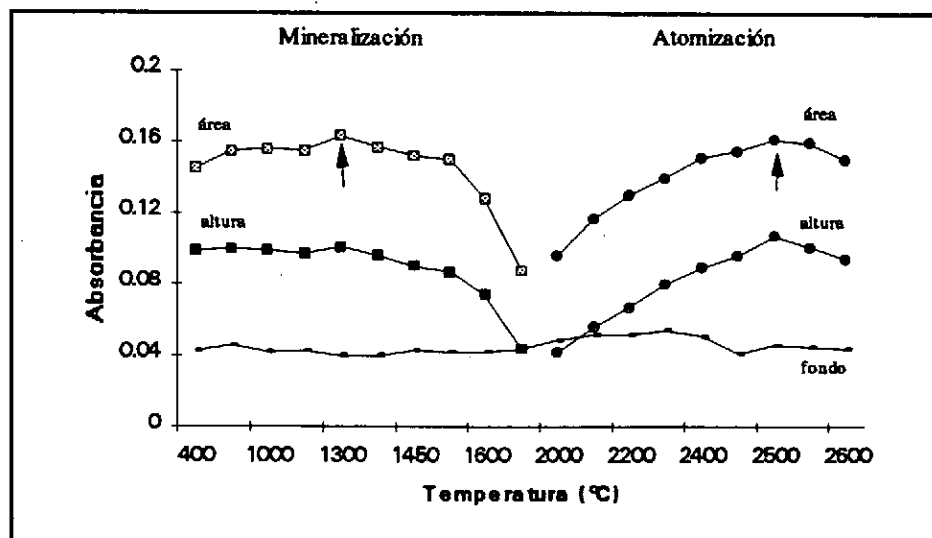


FIGURA 26.- Curvas de mineralización y atomización

Para establecer la temperatura de *atomización* se fija la temperatura de mineralización a 1400°C y se aumenta gradualmente la temperatura de atomización desde 2000° hasta 2600°C.

En la Figura 26 y Tabla XLII se recogen los resultados obtenidos, tanto para la señal medida en área como en altura de pico. Se seleccionó 2500°C. Se observa que a partir de 2450°C la absorción de fondo disminuye ligeramente.

TABLA XLII.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	2000	2100	2200	2300	2400	2450	2500	2550	2600
Abs.Area	0.096	0.117	0.130	0.140	0.151	0.155	0.161	0.159	0.150
Abs.Altura	0.042	0.056	0.067	0.080	0.090	0.089	0.107	0.101	0.094

El programa final del horno de grafito para la determinación de cobalto, usando $Mg(NO_3)_2$ como modificador de matriz, es el mismo que el presentado en la Tabla XL, ya que las temperaturas de mineralización y atomización obtenidas en los dos casos son iguales. PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) sólo consiguen un ligero aumento de la temperatura de mineralización empleando este modificador.

En este caso, no se estudia la cantidad óptima de modificador que se debe adicionar a las muestras, debido a que su utilización no conlleva a una mejora de las condiciones del programa de temperaturas (temperaturas más altas), sino que produce un aumento de la absorción de fondo.

B.- Determinación de Co usando paladio como modificador de matriz.

El paladio es el modificador de matriz más recomendado en la actualidad para muchos elementos, sólo o en combinación con nitrato de magnesio, vanadio, lantano, magnesio, etc (SCHLEMMER *et al.*, 1986; JACKSON *et al.*, 1992).

a) Optimización del programa del horno de grafito

Al igual que en los anteriores apartados, se utilizan dos etapas de *secado* de 100° y 135°C.

La curva de *mineralización* se construye usando una muestra de suelo (diluida hasta obtener un 0.5-0.6% de HNO₃) a la que se le adicionan 5 µg de paladio. Se varía de manera gradual la temperatura de mineralización desde 400°C a 1800°C, con una temperatura de atomización de 2500°C.

En la Tabla XLIII y Figura 27 se presentan los resultados obtenidos. A partir de 1400°C se empiezan a producir pérdidas significativas de cobalto, por lo que se seleccionan 1300°C como temperatura de mineralización. La absorción de fondo se mantiene constante y su valor es un poco elevado.

TABLA XLIII.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	400	800	1000	1200	1300	1350	1400	1500	1600	1800
Abs.Area	0.114	0.119	0.122	0.125	0.127	0.123	0.115	0.107	0.101	0.050
Abs.Altura	0.084	0.080	0.081	0.081	0.081	0.077	0.072	0.061	0.055	0.025

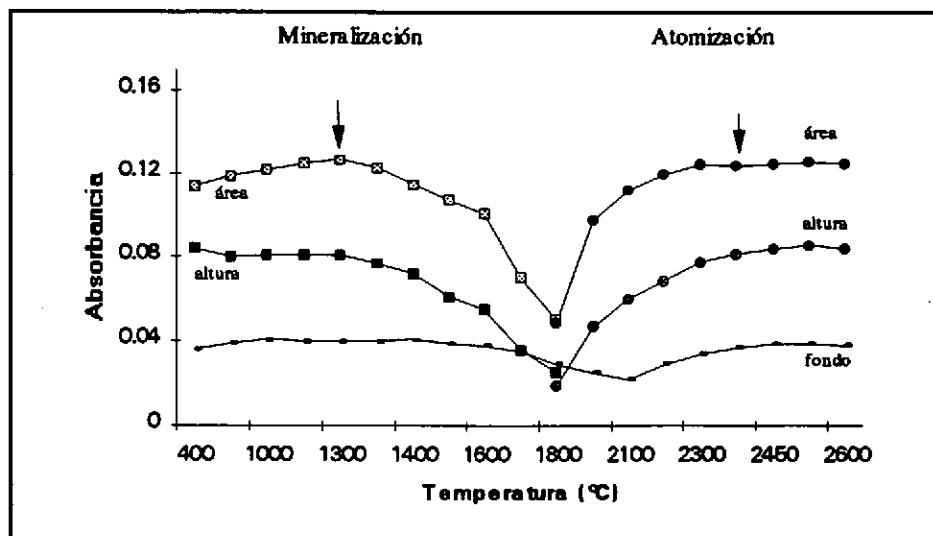


FIGURA 27.- Curvas de mineralización y atomización

Para optimizar la temperatura de *atomización*, se mantiene la de mineralización a 1300°C y se varía gradualmente la de atomización. En la Tabla XLIV y Figura 27 se presentan los resultados obtenidos. Se elige 2400°C como temperatura de atomización.

TABLA XLIV.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1800	2000	2100	2200	2300	2400	2450	2500	2550	2600
Abs.Área	0.049	0.098	0.112	0.120	0.125	0.124	0.125	0.126	0.125	0.125
Abs.Altura	0.019	0.047	0.060	0.069	0.078	0.082	0.084	0.086	0.083	0.084

En la Tabla XLV se recoge el programa del horno de grafito establecido para la determinación de cadmio usando Pd como modificador químico.

TABLA XLV.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1300	47	20	300
ATOMIZACIÓN	2400	0	5	0
LIMPIEZA	2500	1	2	300

Resulta sorprendente que las temperaturas obtenidas sean inferiores a las alcanzadas sin usar modificador químico. Por lo tanto, este modificador no ofrece ninguna ventaja para la determinación de cobalto, no considerando necesario el determinar la cantidad óptima del mismo.

3.3.3.- MÉTODO SELECCIONADO PARA LA DETERMINACIÓN DE Co EN MUESTRAS DE SUELOS

Los resultados obtenidos en el estudio de la determinación de cobalto con atomización electrotérmica indican que el empleo de $Mg(NO_3)_2$ o Pd como modificadores químicos no aportan ninguna mejora sobre las condiciones optimizadas sin empleo de modificador.

PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) sólo consiguen pequeños aumentos de la temperatura de mineralización usando $Mg(NO_3)_2$ como modificador, y SLAVIN *et al.* (1982) realizan el tratamiento térmico a 1450°C en estas condiciones. Temperatura prácticamente igual a la que hemos alcanzado, sin necesidad de modificador químico (1400°C).

También, el empleo de ambos modificadores originan un aumento en la señal de absorción de fondo con respecto a la obtenida sin modificadores, lo cual no es beneficioso.

Por ello se realiza la determinación de cobalto en las muestras de suelo objeto de estudio, según el procedimiento optimizado en el apartado 3.3.1, sin necesidad de adicionarle a la muestra ningún modificador químico, lo que repercute en una mayor simplicidad y rapidez del procedimiento. Se considera que el ácido nítrico presente en la disolución de la muestra (0.5-0.6%) actúa como modificador (SANDERS, 1983).

1.- Rectas de calibrado y adición

Para comprobar si el tratamiento térmico y la cantidad de ácido nítrico optimizados en el apartado 3.3.1 son eficaces en la eliminación de las interferencias de la matriz, se estudian las rectas de calibrado y adición.

Para la recta de calibrado se prepara una disolución patrón de $25 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cobalto al 0.6% HNO_3 , a partir de ella se preparan disoluciones patrón diluidas ($0\text{-}25 \mu\text{g.L}^{-1}$) tomando volúmenes variables y completando el volumen de inyección ($20 \mu\text{L}$) con una disolución de HNO_3 tal que proporcione una concentración del 0.5-0.6%. La mezcla de las disoluciones se efectúa en el interior del propio tubo de grafito.

La recta de adición se prepara de manera análoga inyectando disoluciones que contienen $5 \mu\text{L}$ de una muestra de suelo, volúmenes variables de una disolución patrón de cadmio ($50 \mu\text{g.L}^{-1}$), y se completa el volumen de inyección ($20 \mu\text{L}$) con una disolución de HNO_3 para obtener un 0.5-0.6% de ácido.

Los resultados presentados en la Tabla XLVI y en la Figura 28 recogen los valores obtenidos para ambas rectas. Todas las lecturas se realizan por triplicado.

TABLA XLVI.- Rectas de calibrado y adición para el cobalto

CONCENTRACIÓN Co ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICIÓN
0	0.004	0.047
5.0	0.048	0.090
10.0	0.094	0.131
15.0	0.136	0.170
20.0	0.179	0.210
25.0	0.222	0.248
$\text{Abs} = 0.0049 + 0.0087 [\text{Co}]$ $\text{Abs} = 0.0490 + 0.0080 [\text{Co}]$ $r = 0.9999$ $r = 0.9998$		
$LC_x = 0.0049 \pm 0.0024$ $LC_x = 0.0087 \pm 0.0007$		

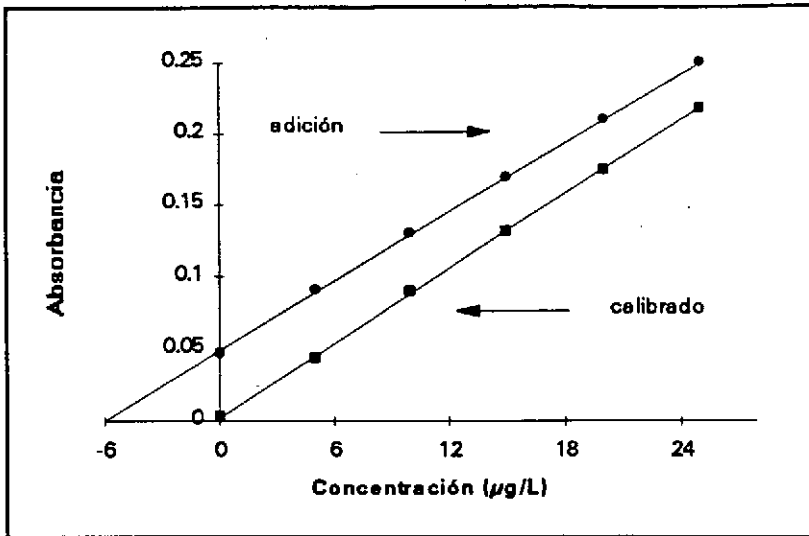


FIGURA 28.- Rectas de calibrado y adición para el cobalto

MITCHELL *et al.* (1987) obtienen un rango de linealidad hasta $35 \mu\text{gL}^{-1}$, y trabajan hasta $50 \mu\text{gL}^{-1}$ con una pequeña curvatura de la recta de calibrado. En nuestro caso, en función de los niveles de cobalto presentes en las muestras analizadas, es suficiente trabajar en el rango $0-25 \mu\text{gL}^{-1}$, donde no tenemos problemas de curvatura tal como se observa en la Figura 28. En esta gráfica también se aprecia el buen paralelismo existente entre las rectas de calibrado y adición, el cual ha sido comprobado aplicando el test de la igualdad de las pendientes descrito en el apartado anterior, verificándose estadísticamente que son iguales. Por lo tanto, se utilizará la recta de calibrado para la cuantificación de las muestras.

Un aspecto importante es comprobar que las condiciones establecidas para la determinación del cobalto permiten obtener un buen solapamiento de los picos atómicos de los patrones y las muestras. En la Figura 29 se muestran los picos atómicos para la recta de calibrado y la recta de adición respectivamente, observándose una buena alineación de dichos picos.

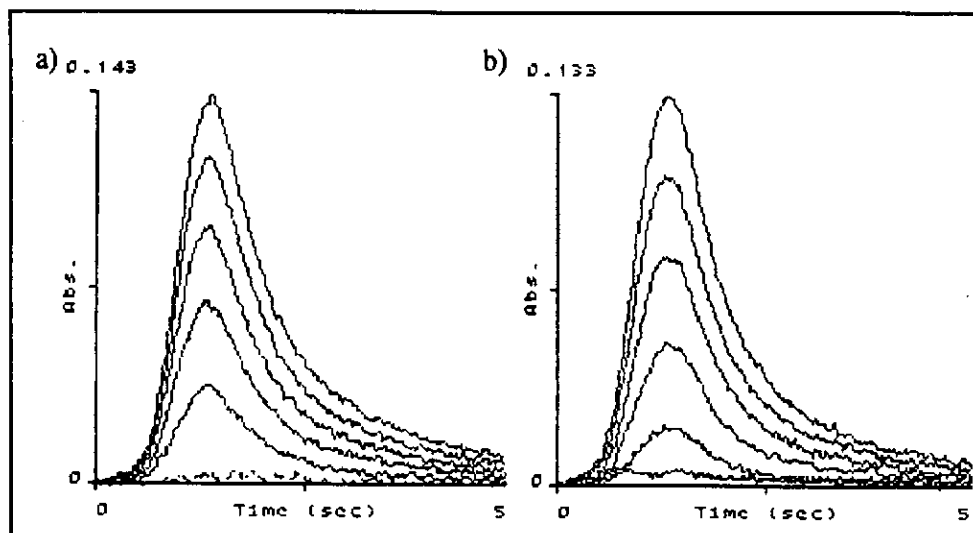


FIGURA 29.- Picos atómicos obtenidos para a) recta de calibrado y b) recta de adición

2.- Sensibilidad

★ Límites de Detección y Cuantificación

Se calculan los límites de detección y cuantificación tanto para la determinación como para el método.

Se preparan diez blancos de reactivos, es decir, disoluciones acuosas con la misma concentración nítrica que los patrones (0.5-0.6%), y diez blancos con la misma cantidad de HNO_3 con la que se trataron las muestras y se someten a todo el proceso de digestión. Los datos de la pendiente se muestran en la Tabla XLVI, y en la Tabla XLVII se recogen los resultados obtenidos.

TABLA XLVII.- Límites de detección y cuantificación del cobalto, instrumental y del método

	Valor medio $\pm \sigma$	LDD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LDQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
INSTRUMENTAL	$0.002 \pm 1.15 \cdot 10^{-3}$	0.40	1.34
DEL MÉTODO	$0.003 \pm 1.66 \cdot 10^{-3}$	0.58	1.93

★ Masa Característica

Su cálculo es muy importante ya que es una característica particular de cada elemento. Se calcula como la propuso L'VOV (1986), tal como ha sido descrita en el apartado anterior. Para ello se consideran distintas concentraciones de cobalto, siendo el valor medio obtenido 9.98 ± 0.12 pg. PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) consiguen una masa característica de 9.50 pg.

3.- *Exactitud*

En primer lugar se estudia la exactitud de la determinación del cobalto con atomización electrotérmica mediante las recuperaciones analíticas obtenidas al adicionar cantidades conocidas de patrón a una muestra de suelo. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla XLVIII.

TABLA XLVIII.- Estudio de la recuperación analítica para la medida

Concentración Co ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			
[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
2.23	5	6.99	95
•	10	12.22	100
•	15	17.14	99
•	20	22.11	99

Todos los porcentajes de recuperación obtenidos son muy satisfactorios, prácticamente del 100%.

En cuanto a la exactitud del procedimiento global, se comienza con el estudio de las recuperaciones analíticas. Para ello se escogen dos muestras de suelo con distintos niveles de cobalto, analizándolas por sextuplicado. Una vez determinado el contenido en cobalto de las mismas, se toman otras seis alícuotas de cada una de ellas y se les adiciona una concentración de cobalto patrón similar a la encontrada en las mismas, se someten al proceso de extracción y analizan según las condiciones seleccionadas.

Con los datos de concentración inicial, final y cantidad adicionada se calculan los porcentajes de recuperación. En la Tabla XLIX se exponen los valores medios obtenidos, los cuales son satisfactorios, pudiendo afirmar que el método de tratamiento de las muestras permite alcanzar una buena recuperación del cobalto adicionado.

TABLA XLIX.- Estudio de la recuperación analítica para el método

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
<i>MUESTRA 1</i>	6.02	10.00	17.26	111
<i>MUESTRA 2</i>	20.89	25.00	44.34	94

También se utilizan los dos materiales de referencia ya indicados, para evaluar la exactitud del método. Se toman seis alícuotas de los mismos y se tratan de igual manera que las muestras. A continuación se analizan de acuerdo a las condiciones optimizadas en el apartado 3.3.1.

Los materiales de referencia empleados no presentan contenidos certificados de cobalto, pero indican un *rango orientativo* de su concentración. En la Tabla L se recogen los resultados medios (\pm intervalo de confianza) obtenidos para las seis alícuotas de cada material, al igual que dichos rangos orientativos

TABLA L.- Estudio de la exactitud del método

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Valor obtenido	Rango orientativo	% CV
<i>BCR 141</i>	11.18 ± 0.86	7.4 - 11.0	3.9
<i>CRM 277</i>	18.75 ± 1.46	15.0 - 19.8	9.3

Los resultados obtenidos para el BCR 141 son algo superiores al rango orientativo, pero para el CRM 277 el valor medio alcanzado cae dentro de su rango respectivo.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la recuperación analítica y en el análisis de los materiales certificados, el método empleado proporciona una extracción cuantitativa del cobalto, presentando por tanto una buena exactitud.

4.- Precisión

★ Precisión de la medida o Repetibilidad

Se estudia la precisión de la inyección utilizando patrones y muestras con distintos niveles de cobalto, ya que podría variar el resultado según la cantidad de analito presente. De cada uno de ellos se realizan diez medidas y se calculan los valores medios y coeficientes de variación, que se muestran en la Tabla LI.

TABLA LI.- Precisión de la medida

Absorbancia			
Patrón 5 μ g.L ⁻¹	Patrón 30 μ g.L ⁻¹	Muestra 1	Muestra 2
0.049	0.275	0.084	0.195
0.047	0.277	0.081	0.195
0.048	0.277	0.082	0.200
0.047	0.280	0.083	0.198
0.045	0.282	0.083	0.199
0.047	0.279	0.082	0.196
0.048	0.280	0.080	0.201
0.046	0.275	0.082	0.200
0.049	0.278	0.081	0.197
0.046	0.277	0.080	0.196
X = 0.047	X = 0.278	X = 0.082	X = 0.198
$\sigma = 1.32 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 2.33 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 1.32 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 2.21 \cdot 10^{-3}$
CV = 2.8 %	CV = 0.8 %	CV = 1.6 %	CV = 1.1 %

★ Precisión del procedimiento total o Reproducibilidad

Es importante evaluar que el procedimiento analítico propuesto para la extracción del cobalto en las muestras de suelo no produzca resultados dispersos cuando se repite el proceso varias veces. Con este fin se estudia la reproducibilidad del método. Se parte de tres muestras (con distintos contenidos de cobalto) y se toman seis alícuotas de cada una de ellas tratándolas según el protocolo establecido.

Se realiza su análisis, presentando los resultados en la Tabla LII.

TABLA LII.- Reproducibilidad del método

Concentración ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
6.41	12.73	17.12
6.11	12.69	17.14
6.21	12.87	16.80
5.69	12.31	16.95
5.67	12.74	17.76
6.02	12.34	17.82
$\bar{X} = 6.02$	$\bar{X} = 12.61$	$\bar{X} = 17.2$
$\sigma = 0.29$	$\sigma = 0.23$	$\sigma = 0.42$
CV = 4.8 %	CV = 1.9 %	CV = 2.5 %

Los coeficientes de variación obtenidos indican que el método tiene una buena precisión en la determinación de cobalto, encontrándose por debajo del 5%, y en el caso de las muestras con mayor contenido de cobalto próximos al 2%.

5.- Interferencias

El cobalto no presenta grandes problemas de interferencias en su determinación por espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica, así, PETROV *et al.* (1980) realizan su análisis directo en extracto de suelos.

La línea de resonancia más importante es a 240.7 nm por lo que es necesario el uso de corrector de fondo para eliminar los posibles problemas debidos a la absorción molecular. Trabajando con lámpara de deuterio y las condiciones térmicas establecidas se consigue eliminar satisfactoriamente este tipo de interferencia, tal como se observa en la Figura 30.

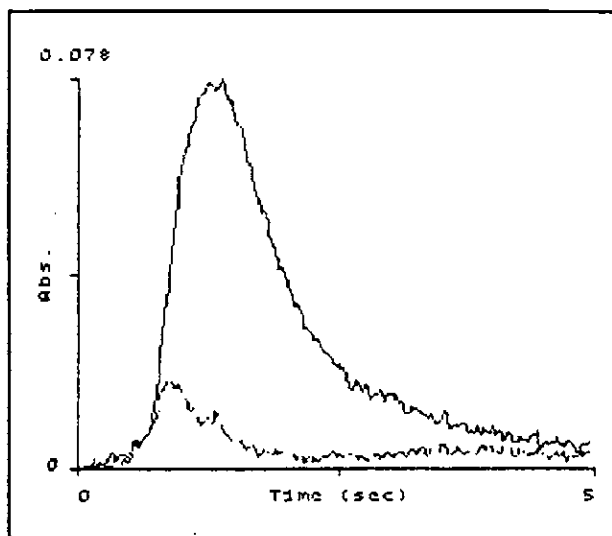


FIGURA 30.- Eliminación de la absorción de fondo

No se manifiestan efectos de memoria de una muestra a otra al introducir una etapa de limpieza a 2600°C .

En cuanto a las posibles interferencias químicas, se realiza el estudio de: potasio, sodio, calcio, manganeso, magnesio, zinc, aluminio, hierro, cloruros, carbonatos y sulfatos.

Se diseña el estudio considerando tres niveles distintos de los interferentes: 5, 15 y $25\text{ }\mu\text{g.mL}^{-1}$, que se adicionan a una disolución con una concentración de cobalto de $12.5\text{ }\mu\text{g.L}^{-1}$ y un 0.5-0.6% de HNO_3 .

En la Figura 31 se presenta el porcentaje de variación de la señal de absorbancia cuando está presente la especie interferente, considerando el 0% la desviación registrada para el patrón puro.

En general, no se observan variaciones importantes en la señal debidas a las especies consideradas, encontrándose todas ellas por debajo del $\pm 10\%$ con la excepción del sulfato, ya que $25\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ producen un incremento de la absorbancia del 12%. Esta concentración es muy superior a la que puede estar presente en la disolución diluida del suelo, que es la que se analiza.

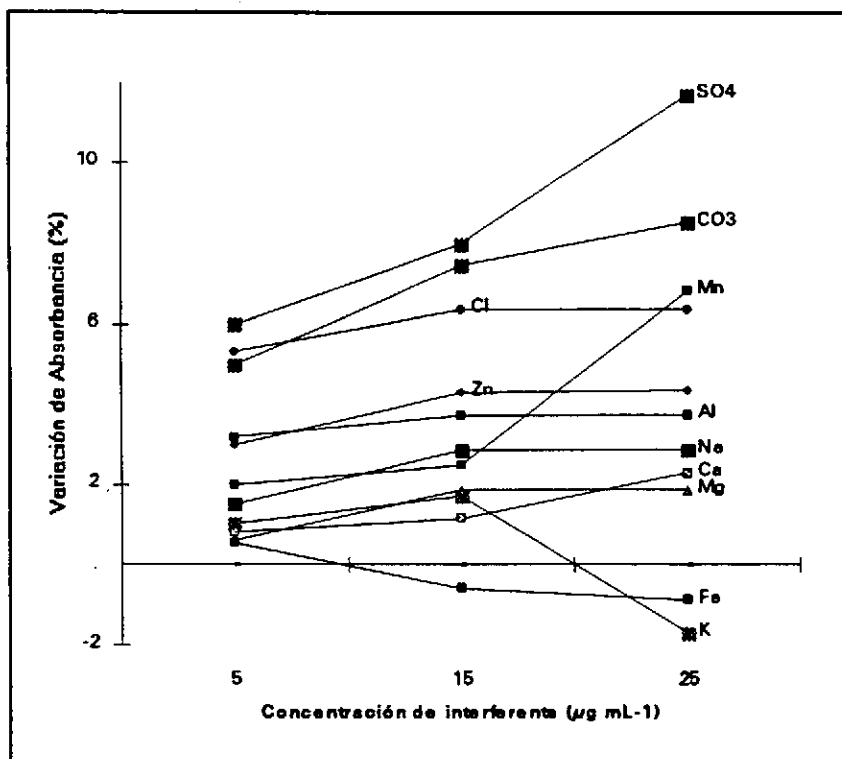


FIGURA 31.- Variación de la absorbancia del cobalto ($12.5 \mu\text{g.L}^{-1}$) en función de la concentración de interferente

Se corroboran los resultados obtenidos por SIMMONS (1975). El hierro produce un efecto depresor de la absorbancia mientras que el manganeso la exalta. HULANICKI *et al.* (1981) señalan que el ácido sulfúrico agudiza el pico atómico del cobalto, produciendo un error positivo, tal como se puede observar en la gráfica para el sulfato.

MITCHELL *et al.* (1987) no encuentran interferencias significativas en presencia de calcio, aluminio, hierro, magnesio y fosfato.

3.4.- DETERMINACIÓN DE CROMO

SLAVIN (1981) considera que la técnica de atomización electrotérmica es la más adecuada para la determinación de cromo en muestras medioambientales, ya que proporciona los mejores límites de detección y otras técnicas son más costosas o complicadas.

En el presente apartado se recurre a esta técnica debido a la variabilidad en los niveles de cromo en los suelos ($5-110 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; TILLER, 1992), no pudiendo analizar todas las muestras objeto de estudio mediante la atomización en llama.

Durante mucho tiempo el cromo fue considerado como un elemento difícil para la técnica de cámara de grafito. Una razón es que la lámpara de deuterio no tiene suficiente intensidad de radiación en la línea de resonancia del cromo (357.8 nm) para proporcionar una corrección de fondo satisfactoria. Algunos autores también señalan que la alta volatilidad de compuestos de cromo producen pérdidas sustanciales del mismo durante el tratamiento térmico en el horno, sin embargo, otros autores han sido incapaces de encontrar compuestos volátiles de cromo (WELZ, 1985).

En la actualidad, gracias a los avances técnicos y desarrollo de las condiciones STPF, la determinación de cromo puede llevarse a cabo satisfactoriamente.

Existen diversos métodos en la bibliografía para su análisis por cámara de grafito. CARY (1985) separa previamente el cromo de la matriz digerida por precipitación con hidróxido de hierro, eliminando posteriormente este hierro por disolución y extracción.

STURGEON *et al.* (1982) analizan muestras de sedimentos tratándolas a 1000°C y 2700°C . LEGRET *et al.* (1985) utilizan un tratamiento térmico de 1050°C y 2700°C (mineralización y atomización, respectivamente) para este mismo tipo de matriz. FURTMANN *et al.* (1990) no emplean modificadores de matriz para la determinación de cromo en muestras de suelo.

Diversos modificadores de matriz pueden ser adecuados para mejorar las condiciones del análisis. Así, HINDERBERGER *et al.* (1981) emplean satisfactoriamente el dihidrógeno fosfato amónico sin plataforma de L'vov. SLAVIN *et al.* (1982) señalan

al nitrato de magnesio como el mejor, pudiendo alcanzar temperaturas de mineralización de 1650°C sin pérdidas del analito. Este modificador también es usado por PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) en el análisis de muestras geológicas. Para el análisis de fluidos biológicos BENLING *et al.* (1990) usan como modificador la mezcla Ca-Mg alcanzando temperaturas de mineralización de 1550°C.

HALLS *et al.* (1987) obtienen mejores resultados trabajando con tubos pirolíticos sin plataforma de L'vov. Sin embargo, STURGEON *et al.* (1982) afirman que la atomización de las muestras en la plataforma de L'vov produce respuestas cuantitativas permitiendo analizar las disoluciones de las mismas por comparación directa con patrones acuosos, obviando el uso del lento método de adiciones.

En el presente apartado se estudia la determinación directa de cromo en el extracto diluido de los suelos, evaluando la necesidad del empleo de modificadores químicos con el objeto de obtener las mejores condiciones de análisis. Los modificadores ensayados son: nitrato de magnesio, paladio y dihidrógeno fosfato amónico. Para poder decidir que condiciones son las más apropiadas para la determinación de cromo se ha realizado este estudio utilizando tubos pirolíticos sin plataforma de L'vov, así como con plataforma, debido a la disparidad de opiniones y resultados recogidos en la bibliografía a este respecto, tal como se ha señalado.

Todos los análisis se realizan sin corrector de fondo de deuterio.

3.4.1.- DETERMINACIÓN DE Cr CON ATOMIZACIÓN EN PLATAFORMA DE L'VOV

1.- Determinación de Cr sin Modificador de Matriz

a) *Optimización del programa del horno de grafito*

Los ensayos de optimización se realizan con extractos de suelo con una concentración en ácido nítrico de $\approx 0.5\%$, el cual actúa como modificador químico (HALLS *et al.*, 1987).

Se optimiza la etapa de *secado* mediante visualización del comportamiento de

la muestra en el interior de tubo de grafito. Dos etapas son satisfactorias, 100°C y 135°C, con unos tiempos de calentamiento de 10 y 20 segundos respectivamente.

La siguiente etapa, *mineralización* de la muestra, se establece mediante la construcción de la curva de mineralización. Se inyectan 20 μL de muestra, se fija la temperatura de atomización a 2500°C, tal como recomienda WELZ (1985) como temperatura óptima, y se va variando la temperatura de mineralización desde 400° hasta 2000°C.

En la Tabla LIII y Figura 32 se recogen los resultados obtenidos. Se observa que a partir de 1300°C se empiezan a producir ligeras pérdidas de cromo, siendo drásticas a partir de 1600°C. Considerando un margen de seguridad, se toman como temperatura óptima 1200°C.

TABLA LIII.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	400	600	800	1000	1100	1200	1300	1500	1800	2000
Abs.Area	0.228	0.210	0.212	0.219	0.232	0.230	0.226	0.224	0.089	0.026
Abs.Altura	0.191	0.184	0.184	0.180	0.179	0.175	0.171	0.182	0.121	0.038

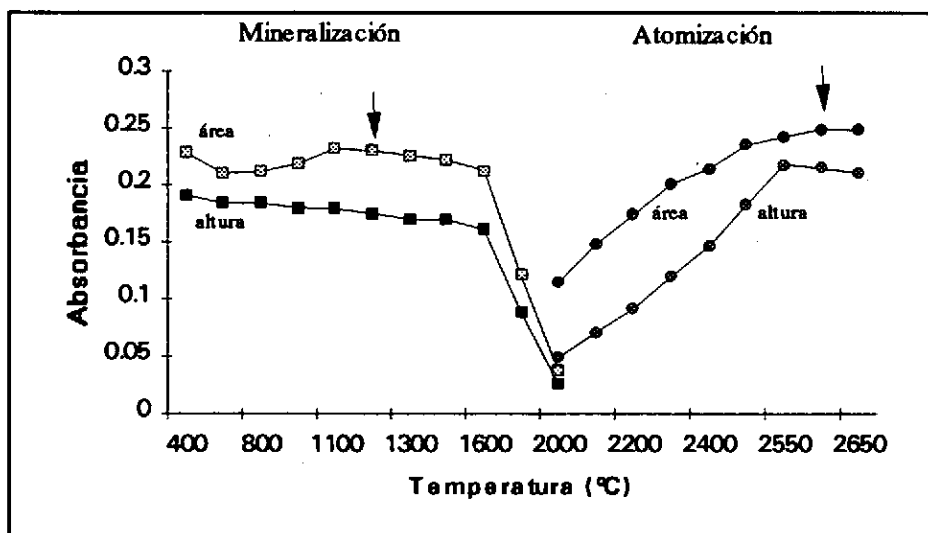


FIGURA 32.- Curvas de mineralización y atomización

La subida hasta la temperatura de mineralización se alcanza con una rampa de 25°C/s.

Una vez establecida la temperatura de mineralización se debe optimizar la de atomización. Se mantiene la temperatura elegida de mineralización y se aumenta gradualmente la de atomización hasta conseguir una estabilización de la señal de absorbancia.

Los resultados obtenidos están en concordancia con los datos bibliográficos, y se presentan en la Tabla LIV y Figura 32.

TABLA LIV.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650
Abs.Area	0.115	0.148	0.174	0.201	0.214	0.235	0.242	0.249	0.248
Abs.Altura	0.049	0.071	0.092	0.120	0.146	0.183	0.218	0.215	0.206

A partir de 2550°C se estabiliza la señal, eligiendo 2600°C como temperatura óptima de atomización, no considerando necesario llegar a 2700°C como lo hacen CARY (1985) y HALLS *et al.* (1987). Además, de esta manera se alarga un poco más la vida del tubo de grafito.

Se consideran necesarios 5 segundos de atomización para obtener el pico completo. Tiempo bastante inferior a los 9 segundos empleados por CARY (1985).

Se introduce una última etapa de limpieza, para evitar los problemas de efectos de memoria, con una temperatura de 2650°C durante 3 segundos.

En la siguiente tabla se presentan las condiciones finalmente establecidas en el horno de grafito para la determinación de cromo, sin modificador de matriz y atomización en plataforma de L'vov (Tabla LV).

TABLA LV.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1200	43	20	300
ATOMIZACIÓN	2600	0	5	0
LIMPIEZA	2650	1	3	300

b) Cantidad óptima de ácido nítrico

MOHAMMED (1987) concluye experimentalmente que el ácido nítrico es el medio más adecuado en el que se deben preparar las disoluciones para la determinación de cromo por atomización electrotérmica.

Se determina la cantidad óptima de dicho ácido que deben contener tanto las muestras a analizar como los patrones. De una muestra de suelo diluida con una concentración de HNO_3 del 0.25%, se toman varias alícuotas de ella a las que se adicionan cantidades crecientes de una disolución de HNO_3 al 2%. Por otra parte, se realizan los mismos ensayos pero con una disolución patrón de cromo de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

En la Figura 33 se observa que una concentración del 0.5% en HNO_3 es suficiente, tanto para las muestras como para los patrones, para proporcionar una buena señal; y cantidades superiores a la misma no aportan mejores resultados.

Recordar que la cantidad de ácido nítrico a usar debe ser la mínima necesaria, para evitar un deterioro más rápido del tubo.

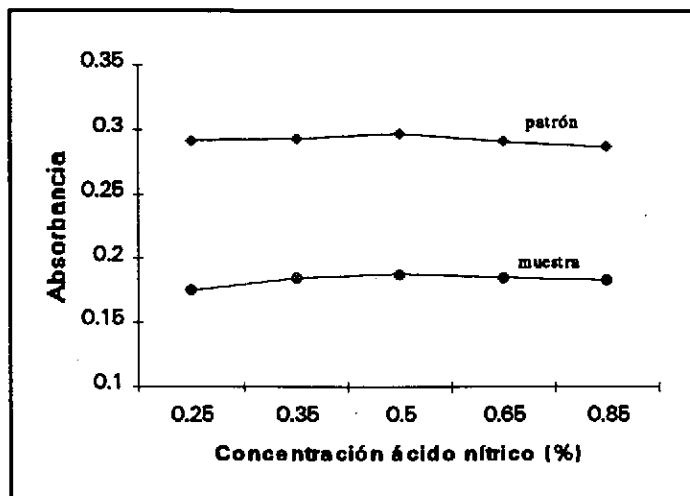


FIGURA 33.- Concentración óptima de ácido nítrico

2.- Estudio de Modificadores de Matriz

A.- Determinación de Cr usando nitrato de magnesio como modificador de matriz.

SLAVIN *et al.* (1982) consideran que el modificador de matriz más apropiado para la determinación de cromo es el nitrato de magnesio. PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) también lo utilizan en el análisis de muestras geológicas, pero señalan que sólo les permite un ligero aumento de la temperatura de mineralización.

a) Optimización del programa del horno de grafito

El esquema de la optimización del programa del horno de grafito seguido es siempre el mismo. En primer lugar, la temperatura y tiempo de *secado*. Se mantienen las mismas condiciones establecidas en el apartado anterior (100° y 135°C), una vez comprobado que es satisfactorio.

A continuación se construye la curva de *mineralización*. Se parte de una

muestra de suelo, diluida hasta alcanzar una concentración en $\text{HNO}_3 \approx 0.5\%$ de la cual se inyectan $15 \mu\text{L}$ junto con $5 \mu\text{L}$ de una disolución de 10 mg.mL^{-1} de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; siendo, por tanto, la cantidad de modificador adicionada a la muestra de $50 \mu\text{g}$ (cantidad recomendada en la bibliografía). La mezcla de ambas disoluciones se efectúa en el interior del propio tubo. La temperatura de atomización se fija a 2500°C , y la de mineralización se varía de manera gradual desde 400°C hasta 2000°C .

Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla LVI y Figura 34.

TABLA LVI.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T ($^\circ\text{C}$)	400	600	800	1000	1200	1400	1500	1600	1800	2000
Abs.Area	0.218	0.221	0.222	0.224	0.229	0.234	0.230	0.228	0.125	0.038
Abs.Altura	0.169	0.166	0.171	0.165	0.162	0.172	0.164	0.166	0.096	0.026

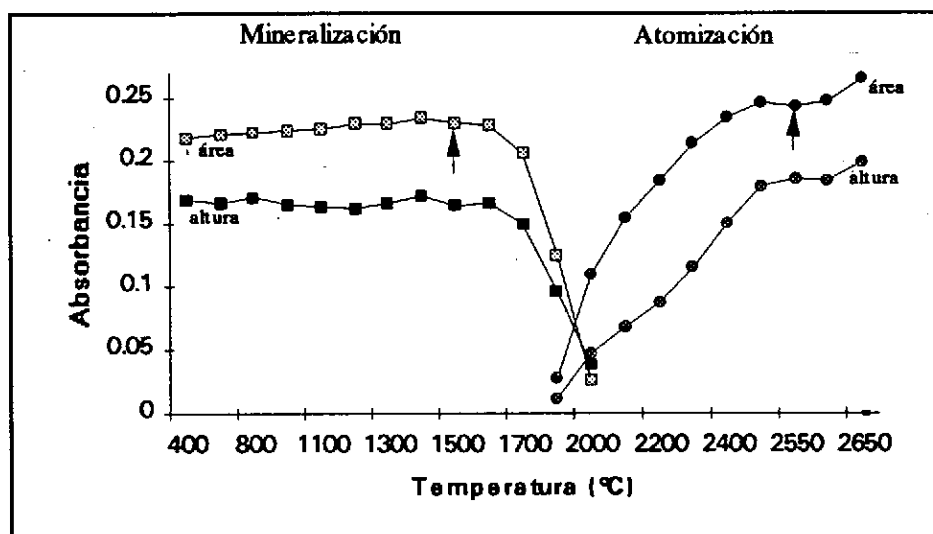


FIGURA 34.- Curvas de mineralización y atomización

Se seleccionan 1500°C como temperatura óptima de mineralización, ya que a partir de 1600°C se producen pérdidas significativas de cromo y se deja por tanto un margen de seguridad de 100°C .

Una vez fijada la temperatura de mineralización a 1500°C , se varía

progresivamente la temperatura de mineralización para construir la curva de atomización (Figura 34). Los datos obtenidos se presentan en la Tabla LVII, tanto para la señal de absorbancia en área de pico como en altura, puesto que se considera importante la comparación de ambas para la selección correcta de las temperaturas.

TABLA LVII.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1800	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650
Abs.Área	0.028	0.109	0.154	0.183	0.213	0.234	0.246	0.243	0.247	0.265
Abs.Altura	0.012	0.047	0.068	0.087	0.115	0.150	0.179	0.185	0.184	0.199

A la vista de los datos se considera adecuado 2550°C como temperatura de atomización, ya que entre 2500° y 2600°C se produce una estabilización de la señal de absorbancia, y a pesar de que a 2650°C se observa un ligero aumento de la misma, no parece conveniente alcanzar dicha temperatura en virtud de prolongar la vida del tubo de grafito. Esta temperatura se alcanza con rampa cero y durante la etapa de atomización se cierra el flujo de argon para aumentar el tiempo de residencia de los átomos en el tubo en el momento de realizar la lectura.

En la Tabla LVIII se muestra el programa completo de temperaturas establecido para la determinación de cromo usando $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador de matriz.

TABLA LVIII.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1500	55	20	300
ATOMIZACIÓN	2550	0	5	0
LIMPIEZA	2600	1	3	300

b) Cantidad óptima de modificador

Cuando se utiliza un modificador químico es importante determinar la cantidad óptima del mismo para el analito, así como estudiar sus blancos.

Con este fin, se inyectan una serie de disoluciones que contienen el mismo volumen de una muestra de suelo, y cantidades variables de nitrato de magnesio. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 35. En ella también se muestran las absorbancias producidas por un blanco de reactivos con 50 μg y otro con 100 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Se observa que a medida que se aumenta la concentración de modificador adicionada, crece progresivamente la absorbancia de la muestra, sin producirse una estabilización de la señal. Este aumento se debe al modificador adicionado, cuya absorbancia va aumentando al aumentar su concentración, tal como se aprecia en la gráfica.

Por todo ello, nos resulta difícil establecer el volumen óptimo de modificador. Se elige como tal 25 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, por ser una cantidad de modificador que produce unos blancos más bajos.

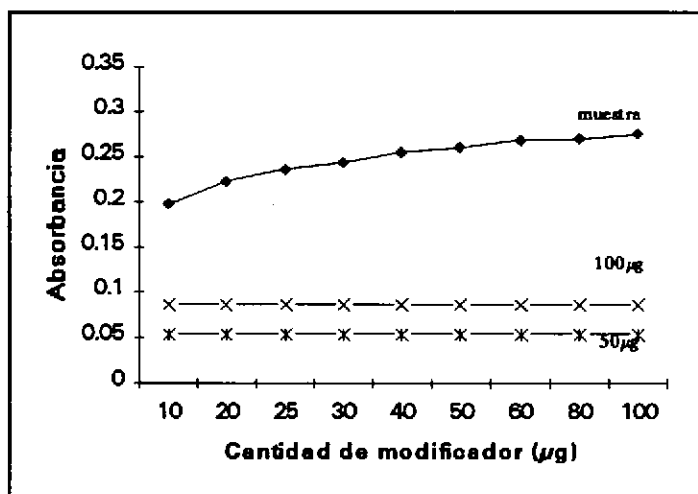


FIGURA 35.- Variación de la absorbancia en función de la cantidad de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

B.- Determinación de Cr usando dihidrógeno fosfato amónico como modificador de matriz.

No existen muchos antecedentes acerca del empleo del $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ como modificador químico en la determinación de cromo. HINDERBERGER *et al.* (1981) lo emplean en el análisis de fluidos biológicos.

a) Optimización del programa del horno de grafito

Se utilizan dos etapas de *secado*, 100° y 135°C, para asegurar un secado suave y uniforme.

Para optimizar la etapa de *mineralización*, se inyectan 10 μL de una muestra de suelo ($\approx 0.5\%$ HNO_3) junto con 50 μg de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ (10 μL de una disolución de 5000 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$). Se fija la temperatura de atomización a 2500°C y se empieza con una temperatura de mineralización de 400°C. Se repite este ensayo para cada temperatura de mineralización considerada.

En la Tabla LIX y Figura 36 se presentan los resultados obtenidos para la curva de mineralización.

TABLA LIX.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	400	600	800	1000	1200	1300	1400	1500	1600	2000
Abs.Area	0.190	0.189	0.183	0.197	0.194	0.198	0.200	0.193	0.189	0.049
Abs.Altura	0.141	0.144	0.141	0.143	0.140	0.155	0.148	0.142	0.136	0.028

La temperatura óptima de mineralización es de 1400°C, ya que a partir de 1500°C se aprecian pérdidas del cromo. Se observa una buena concordancia entre las medidas registradas en área de pico y las de altura de pico, siendo más fácil la elección de dicha temperatura.

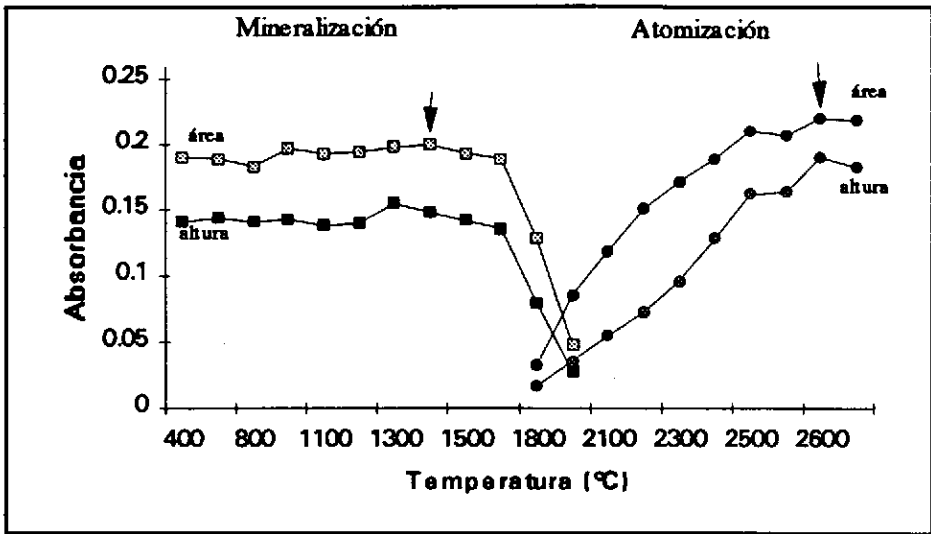


FIGURA 36.- Curvas de mineralización y atomización

La tercera etapa a optimizar es la de *atomización*. Se inyecta el mismo volumen de muestra y modificador que en el apartado anterior, pero ahora permanece fija la temperatura de mineralización (1500°C) y se realizan varios ensayos con distintas temperaturas de atomización. En la Tabla LX se recogen los datos obtenidos y en la Figura 36 se representan gráficamente.

TABLA LX.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1800	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650
Abs.Area	0.033	0.086	0.119	0.151	0.171	0.189	0.210	0.207	0.220	0.218
Abs.Altura	0.017	0.036	0.055	0.073	0.096	0.128	0.162	0.164	0.190	0.182

Se eligen 2600°C como temperatura de atomización del cromo en estas condiciones, y se introduce la etapa de limpieza a una temperatura un poco superior (2650°C).

Todas las temperaturas y tiempos establecidos constituyen el programa del horno de grafito, que se presenta en la siguiente tabla (Tabla LXI).

TABLA LXI.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1500	55	20	300
ATOMIZACIÓN	2600	0	5	0
LIMPIEZA	2650	1	3	300

b) Cantidad óptima de modificador

Para determinar la cantidad adecuada de dihidrógeno fosfato amónico se inyectan 10 μL de muestra con cantidades variables de modificador (10-70 μg), manteniendo el volumen total de inyección en 20 μL . En la Figura 37 se representan los resultados obtenidos.

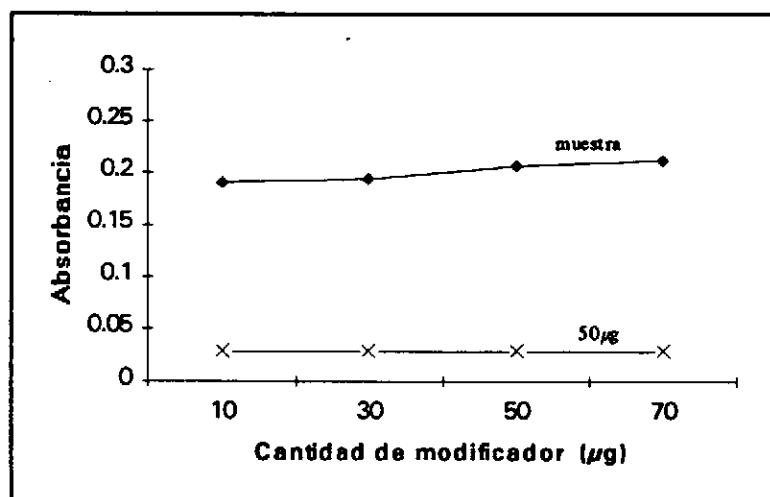


FIGURA 37.- Variación de la absorbancia en función de la cantidad de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$

Se consideran suficientes 50 μg de modificador, ya que concentraciones superiores no mejoran la señal de absorbancia. En la figura también se muestra la absorbancia que presenta un blanco con dicha cantidad de modificador (≈ 0.030 unidades de absorbancia).

C.- *Determinación de Cr usando paladio como modificador de matriz.*

En la actualidad se tiende a considerar al paladio como uno de los modificadores de matriz más universales, debido a su aplicabilidad a un amplio rango de elementos. Por este motivo en este apartado se evalúa su efectividad como modificador químico en la determinación de cromo en extractos ácidos de suelo.

a) *Optimización del programa del horno de grafito*

Todos los ensayos de optimización se realizan inyectando 15 μL de muestra y 5 μL de una disolución de Pd de 1000 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$, con lo cual la cantidad adicionada de modificador es de 5 μg .

La etapa de *secado* se mantiene igual que en los apartados anteriores (100° y 135°C), una vez comprobado que seguía dando resultados satisfactorios.

El siguiente paso consiste en establecer la temperatura óptima de *mineralización*. Se fija la temperatura de atomización según datos bibliográficos (2500°C), ya que ella viene menos influenciada por la matriz, y se varía la temperatura de mineralización de forma progresiva de 400°C hasta 1800°C. Con estos datos (Tabla LXII) se construye la curva de mineralización correspondiente (Figura 38).

TABLA LXII.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	400	600	800	1000	1100	1200	1300	1400	1600	1800
Abs.Area	0.104	0.113	0.114	0.114	0.114	0.115	0.114	0.114	0.107	0.074
Abs.Altura	0.079	0.088	0.091	0.088	0.087	0.086	0.084	0.080	0.075	0.048

En la figura se observa como se mantiene la absorbancia constante hasta llegar a una temperatura de 1400°C, a partir de la cual se empieza a perder el analito disminuyendo la absorbancia. Se establecen 1300°C como temperatura óptima de mineralización.

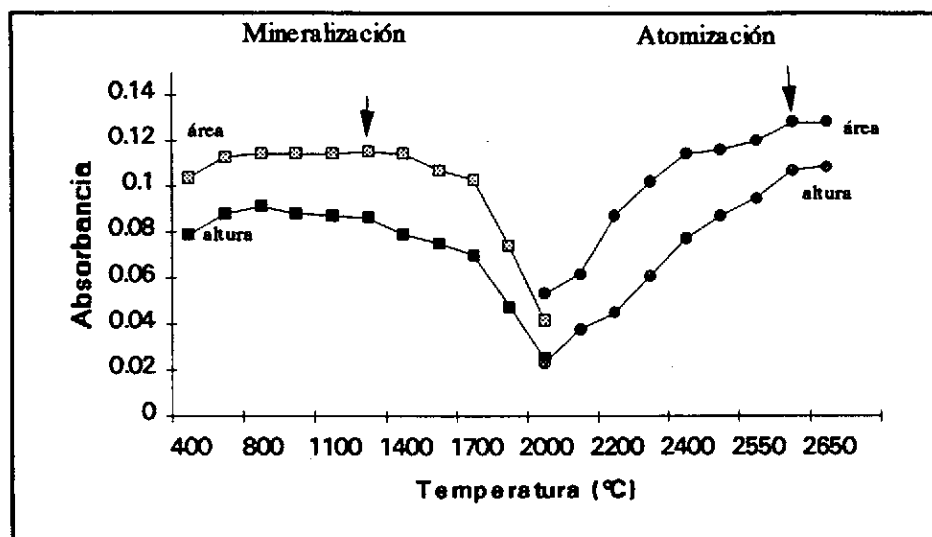


FIGURA 38.- Curvas de mineralización y atomización

Se alcanza la tercera etapa, de *atomización*, mediante una subida de temperatura lo más rápida posible (2000°C/s). Los átomos se forman rápidamente y se difunden en el horno dando lugar a una señal en forma de pico. La temperatura óptima de atomización se establece fijando la de mineralización (1300°C) y aumentando gradualmente la de atomización. Los resultados se presentan en la Tabla LXIII y Figura 38.

TABLA LXIII.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650
Abs.Área	0.053	0.062	0.087	0.102	0.114	0.116	0.121	0.128	0.128
Abs.Altura	0.023	0.038	0.045	0.061	0.077	0.087	0.092	0.107	0.109

Se observa un aumento importante de la absorbancia hasta 2500°C, y a partir de aquí un aumento ligero hasta alcanzar un máximo a partir de 2600°C. Se elige 2600°C como temperatura óptima.

El programa del horno de grafito establecido se presenta en la Tabla LXIV.

TABLA LXIV.- Programa del horno de grafito

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1300	47	20	300
ATOMIZACIÓN	2600	0	5	0
LIMPIEZA	2650	1	3	300

b) Cantidad óptima de modificador

Es necesario establecer si la cantidad de modificador influye en la señal de absorbancia obtenida, y de ser así determinar la cantidad óptima.

Se realiza una serie de ensayos inyectando 5 μL de muestra con volúmenes variables de una disolución de paladio ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$), manteniendo en todos los casos el volumen final en 20 μL .

En la Figura 39 se observa que sólo se produce un ligero incremento de la señal al aumentar la cantidad de modificador, considerando suficientes 10 μg de Pd, los cuales producen un blanco con una baja señal de absorbancia (≈ 0.015 unidades de absorbancia).

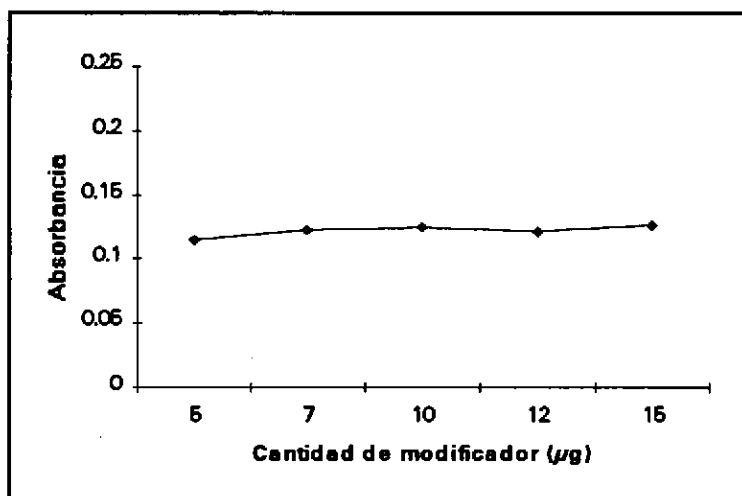


FIGURA 39.- Variación de la absorbancia en función de la cantidad de Pd

3.- Método seleccionado para la determinación de Cr con plataforma de L'vov

Comparando todas las condiciones optimizadas para el cromo, utilizando atomización en plataforma, se observa que el empleo de los modificadores de matriz: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ y Pd sólo producen ligeros aumentos en la temperatura de mineralización de la muestra (de 100° a 300°C) con respecto a la temperatura alcanzada sin modificador químico (1200°C), por lo cual no consideramos beneficiosa su utilización. Esto hace, además, que el proceso sea más rápido y sencillo.

PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) utilizan nitrato de magnesio, pero indican que sólo les proporciona un ligero aumento en la temperatura de mineralización (1300°C).

Además, estos modificadores producen valores relativamente elevados de los blancos, lo cual no es deseable.

Las condiciones óptimas para la determinación de cromo (con plataforma de L'vov) son las recogidas en la Tabla LV, no considerando necesario el empleo de ningún modificar de matriz.

Para comprobar si las condiciones escogidas para la determinación de cromo en muestras de suelo eliminan satisfactoriamente los componentes de la matriz, es necesario estudiar las rectas de calibrado y adición. A continuación, también se estudia la sensibilidad alcanzada.

★ Rectas de calibrado y adición

Se construye la curva de calibrado en el rango $0\text{-}18\ \mu\text{g.L}^{-1}$, a partir de un patrón de cromo de $20\ \mu\text{g.L}^{-1}$. Todas las disoluciones diluidas contienen un 0.5% de HNO_3 y las lecturas de las mismas se realizan por triplicado.

La recta de adición se prepara inyectando $5\ \mu\text{L}$ de una muestra de suelo, junto con volúmenes variables de la disolución patrón de cromo (20 ó $40\ \mu\text{g.L}^{-1}$), completando el volumen de inyección ($20\ \mu\text{L}$) con una disolución de HNO_3 que proporcione una concentración final de 0.5%. La mezcla se realiza en el interior del tubo de grafito.

En la Tabla LXV y Figura 40 se presentan los resultados obtenidos para ambas rectas.

Se observa una buena linealidad en el rango estudiado para el calibrado (0-18 $\mu\text{g.L}^{-1}$), el cual ha sido elegido tratando de abarcar las concentraciones de cromo de aquellas muestras que no hemos podido analizar por atomización en llama.

TABLA LXV.- Rectas de calibrado y adición para el cromo

CONCENTRACIÓN Cr ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICIÓN
0	0.018	0.131
4	0.112	0.220
8	0.198	0.298
12	0.294	0.381
16	0.386	0.461
18	0.426	0.506
$\text{Abs} = 0.0188 + 0.0228 [\text{Cr}]$ $\text{Abs} = 0.1176 + 0.0206 [\text{Cr}]$ $r = 0.9998$ $r = 0.9998$		
$LC_a = 0.0188 \pm 0.0059$ $LC_b = 0.0228 \pm 0.0009$		

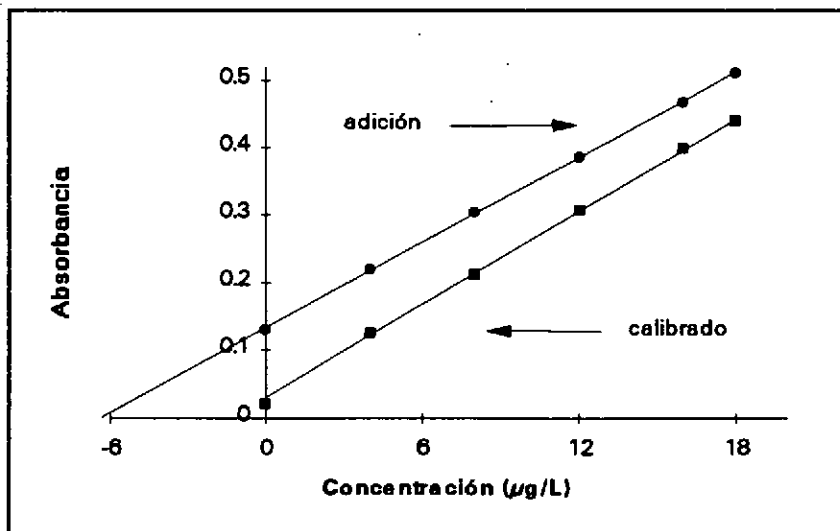


FIGURA 40.- Rectas de calibrado y adición para el cromo

Comparando las curvas de calibrado y adición se aprecia un buen paralelismo entre ellas, verificándose que sus pendientes son estadísticamente iguales al aplicar el test de la igualdad de las pendientes. Esto conduce a afirmar que el método propuesto para la determinación de cromo por atomización electrotérmica elimina satisfactoriamente los efectos de matriz.

La excelente concordancia entre ambas curvas demuestra que no es necesario realizar los análisis utilizando el lento método de las adiciones estándar. La calibración con patrones acuosos (0.5% HNO_3) resulta ser exacta cuando se trabaja con atomización en plataforma, medida del área del pico y tubos pirolíticos. MILLER-IHLI (1989) y FURTMANN *et al.* (1990), entre otros, emplean igualmente la calibración directa.

★ Masa Característica

Se calcula su valor (de acuerdo con la expresión del apartado 3.2.3) para distintas concentraciones de cromo (al menos cinco), y obtenemos un valor medio (\pm desviación estándar) de $3.82 \pm 0.04 \text{ pg}$, resultado muy satisfactorio.

3.4.2.- DETERMINACIÓN DE Cr CON ATOMIZACIÓN EN PARED

Diversos autores recomiendan la determinación de cromo por espectroscopía de absorción atómica realizando la atomización directamente sobre la pared del tubo (MATSUSAKI *et al.*, 1981). HALLS *et al.* (1987) obtienen peores señales cuando utilizan la plataforma de L'vov, y STURGEON *et al.* (1982) encuentran problemas en la corrección de la absorción de fondo al emplear tubos con plataforma de L'vov.

Por este motivo, se decide estudiar la determinación de cromo sin utilizar plataforma de L'vov, para comparar los resultados con los obtenidos empleando dicha plataforma, y así poder determinar que condiciones son las más adecuadas para su análisis.

Para realizar este estudio se utilizan tubos de grafito pirolíticos.

1.- Determinación de Cr sin modificador de matriz

a) Optimización del programa del horno de grafito

La primera etapa a optimizar es el *secado* de la muestra. El volumen de inyección es de 20 μL , y mediante observación directa del interior del tubo se establecen dos fases para esta etapa, garantizando un secado suave y uniforme: 100°C y 130°C, durante 10 y 20 segundos respectivamente, con unos tiempos de rampa de 5 y 10 segundos, para cada temperatura.

Para optimizar la *mineralización* de la muestra se construye su correspondiente curva de temperatura (Figura 41), manteniendo fija la temperatura de atomización (2500°C), según datos bibliográficos, y variando progresivamente la temperatura de mineralización hasta observar pérdidas significativas del analito. Los datos obtenidos se recogen en la Tabla LXVI.

A partir de 1350°C comienzan a producirse pérdidas de cromo, por lo que 1300°C se considera como temperatura óptima de mineralización.

TABLA LXVI.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	600	800	1000	1100	1200	1300	1350	1400	1600	1800
Abs.Area	0.175	0.181	0.187	0.187	0.189	0.190	0.188	0.178	0.109	0.023
AbsAltura	0.228	0.229	0.245	0.241	0.238	0.243	0.248	0.241	0.131	0.033

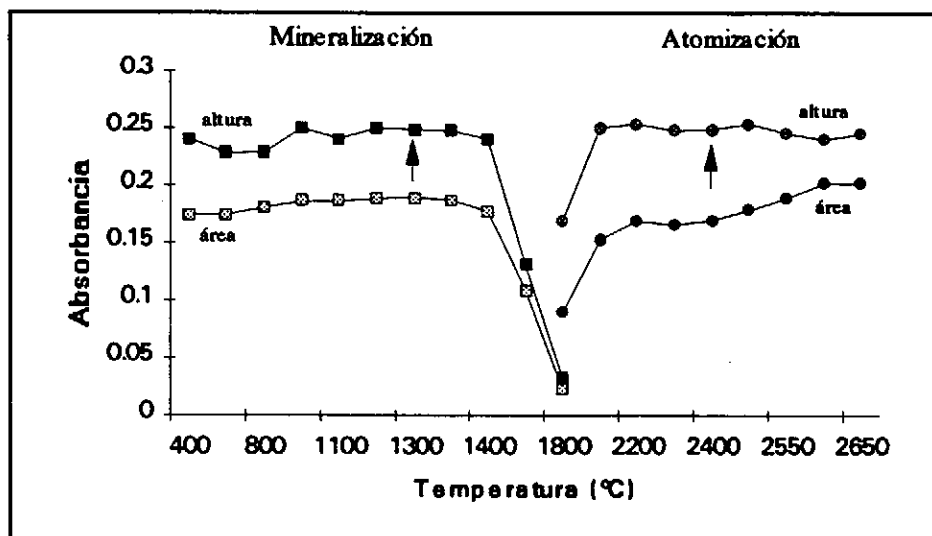


FIGURA 41.- Curvas de mineralización y atomización

A continuación se estudia la temperatura de *atomización*. Se trabaja con la temperatura de mineralización ya establecida y se representa la variación de la señal de absorbancia en función de la temperatura de atomización. Los resultados alcanzados se exponen en la Tabla LXVII y representan en la Figura 41.

TABLA LXVII.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1800	2000	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650
Abs.Area	0.090	0.153	0.169	0.166	0.170	0.179	0.189	0.202	0.202
AbsAltura	0.170	0.251	0.254	0.244	0.245	0.254	0.246	0.240	0.245

Comparando las curvas obtenidas para la señal en área y en altura de pico, al igual que la forma de los picos correspondientes, se consideran 2400°C como temperatura óptima de mineralización. Esta temperatura es algo inferior a 2500°C,

temperatura recogida en la bibliografía (SLAVIN *et al.*, 1989).

El tiempo de atomización necesario para la obtener el pico atómico del cromo es de 3 segundos.

Una última etapa, de *limpieza*, se realiza a 2600°C durante 3 segundos, lo cual es suficiente para evitar problemas de efectos de memoria. HALLS *et al.* (1987) consideran necesario alcanzar una temperatura de 2700°C, lo cual deteriora más rápidamente el tubo de grafito.

La Tabla LXVIII recoge las condiciones optimizadas para la determinación de cromo sin modificador de matriz y atomización sobre pared.

TABLA LXVIII.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	130	10	20	300
MINERALIZACIÓN	1300	47	20	300
ATOMIZACIÓN	2400	0	3	0
LIMPIEZA	2600	1	3	300

b) Cantidad óptima de ácido nítrico

Las muestras de suelo, convenientemente diluidas para su análisis, se encuentran en medio nítrico, por lo que se debe verificar si la concentración de ácido nítrico presente influye en la señal de absorbancia.

Se diluye de una muestra del extracto ácido de suelo hasta obtener un 0.25% de HNO₃, se toman varias alícuotas de la misma a las que se adicionan cantidades variables de una disolución de HNO₃ al 2%. También se prepara una serie de disoluciones conteniendo 10 µg.L⁻¹ de Cr y las mismas concentraciones de ácido nítrico que la muestra.

En la Figura 42 se representa la variación de la señal de absorbancia en área integrada en función de la concentración de ácido nítrico presente. Concentraciones de

ácido nítrico superiores al 0.5% no mejoran la señal, estableciendo este valor como límite de concentración ácida.

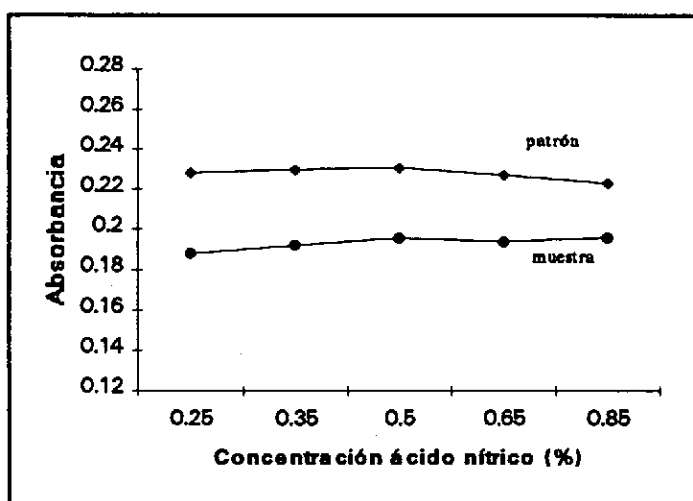


FIGURA 42.- Concentración óptima de ácido nítrico

2.- Estudio de Modificadores de Matriz

En el presente apartado se estudia únicamente el nitrato de magnesio como modificador de matriz en la determinación del cromo, por ser el más recomendado y utilizado en la bibliografía.

A.- *Determinación de Cromo usando nitrato de magnesio como modificador de matriz.*

Trabajando sin plataforma de L'vov y con $Mg(NO_3)_2$, SLAVIN *et al.* (1982), alcanzan temperaturas de mineralización del orden de 1600°C.

a) Optimización del programa del horno de grafito

Todos los ensayos de optimización se realizan con una muestra de suelo diluida convenientemente ($<5\%$ HNO_3), de la cual se inyectan $15\ \mu\text{L}$ junto con $5\ \mu\text{L}$ de una disolución de $10\ \text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, cantidad equivalente a $50\ \mu\text{g}$ de modificador.

Se comprueba que las condiciones de *secado* establecidas en el apartado anterior siguen siendo satisfactorias, por lo que se utilizan las dos etapas señaladas (100° y 135°C).

Se fija la temperatura de atomización a 2500°C y se varía la de mineralización desde 400° hasta 2000°C . Con los datos obtenidos (Tabla LXIX) se construye la curva de mineralización correspondiente (Figura 43).

TABLA LXIX.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T ($^\circ\text{C}$)	400	600	800	1000	1100	1200	1300	1400	1600	1800
Abs.Area	0.302	0.294	0.291	0.292	0.294	0.284	0.288	0.288	0.273	0.050
Abs.Altura	0.171	0.181	0.186	0.189	0.194	0.191	0.197	0.197	0.181	0.114

A partir de 1400°C se aprecian pérdidas significativas del analito, por lo que, estableciendo un margen de seguridad de 100°C , se eligen 1300°C como temperatura de mineralización.

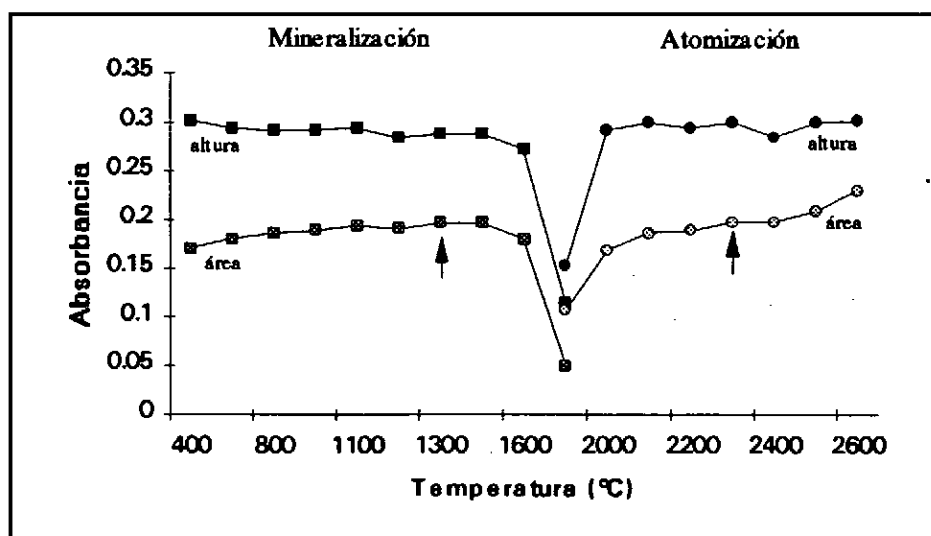


FIGURA 43.- Curvas de mineralización y atomización

La siguiente etapa a optimizar es la *atomización*. En la Tabla LXX se presentan las variaciones de la señal de absorbancia en función de la temperatura de atomización, datos con los que se construye la correspondiente curva de atomización (Figura 43).

TABLA LXX.-Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	1800	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2550	2600
Abs.Area	0.107	0.169	0.187	0.189	0.198	0.198	0.209	0.201	0.220
AbsAltura	0.153	0.292	0.299	0.294	0.300	0.285	0.299	0.297	0.301

Observando la curva de atomización, tanto en área como en altura de pico, y los picos atómicos registrados, se concluye que 2300°C es una temperatura adecuada para atomizar la muestra, aunque pudiese parecer algo baja al compararla con la que utilizan SLAVIN *et al.* (1982), en estas condiciones.

A continuación (Tabla LXXI) se recogen las condiciones finales que constituyen el programa del horno de grafito, utilizando $Mg(NO_3)_2$ como modificador de matriz y atomización en pared.

TABLA LXXI.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	130	10	20	300
MINERALIZACIÓN	1300	47	20	300
ATOMIZACIÓN	2300	0	3	0
LIMPIEZA	2500	1	3	300

La introducción del nitrato de magnesio en el análisis del cromo por atomización sobre pared, no reporta ninguna mejora de las condiciones del tratamiento térmico, por lo que se considera innecesario el estudio de la cantidad óptima de modificador.

3.- Método seleccionado para la determinación de Cr sin plataforma de L'vov

No se ha podido mejorar el tratamiento térmico de la muestra empleando nitrato de magnesio como modificador, alcanzando la misma temperatura de mineralización que sin modificador químico (1300°C). Curiosamente, la temperatura óptima de atomización disminuye en 100°C (2400° a 2300°).

Algunos autores señalan que el nitrato de magnesio sólo permite un ligero aumento de la temperatura de mineralización, aunque SLAVIN *et al.* (1982) alcanzan los 1600°C.

La mayoría de los trabajos consultados no emplean ningún modificador de matriz en la determinación de cromo (CARY, 1985; MOHAMMED, 1987; HALLS *et al.*, 1987; etc.).

Se considera, por tanto, que la determinación de cromo en extractos ácidos de suelo se puede realizar de una manera directa, atomizando la muestra sobre la pared del tubo y sin necesidad de utilizar modificador químico.

A continuación se estudian las curvas de calibrado y adición para comprobar si realmente estas condiciones establecidas permiten eliminar o reducir satisfactoriamente las interferencias de matriz, y también se determina la masa característica alcanzada.

★ Rectas de calibrado y adición

Se prepara una disolución patrón de cromo de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$, a partir de la cual se construye la curva de calibrado en el rango 0-18 $\mu\text{g.L}^{-1}$, y con una concentración en ácido nítrico del 0.5%. Todas las lecturas se realizan por triplicado.

Por otro lado, para la recta de adición se toman varias alícuotas de 5 μL de una muestra de extracto de suelo, a las que se añaden volúmenes variables de las disoluciones patrón de cromo (20 ó 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$), en el mismo rango de concentraciones del calibrado. Se completa el volumen de inyección (20 μL) con una disolución de

HNO₃ para obtener un 0.5% de ácido. La mezcla de las disoluciones se efectúa en el interior del tubo de grafito.

En la Tabla LXXII se presentan los datos obtenidos para ambas rectas, sus ecuaciones, y los intervalos de confianza para la pendiente y ordenada en el origen. En la Figura 44 se muestra su representación gráfica.

TABLA LXXII.- Curvas de calibrado y adición para el cromo

CONCENTRACIÓN Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICIÓN
0	0.011	0.076
4	0.098	0.158
8	0.180	0.229
12	0.253	0.312
16	0.328	0.353
18	0.355	0.403
$\text{Abs} = 0.0189 + 0.0192 [\text{Cr}]$ $\text{Abs} = 0.0839 + 0.0177 [\text{Cr}]$ $r = 0.9987$ $r = 0.9965$		
$LC_x = 0.0189 \pm 0.0157$ $LC_y = 0.0192 \pm 0.0014$		

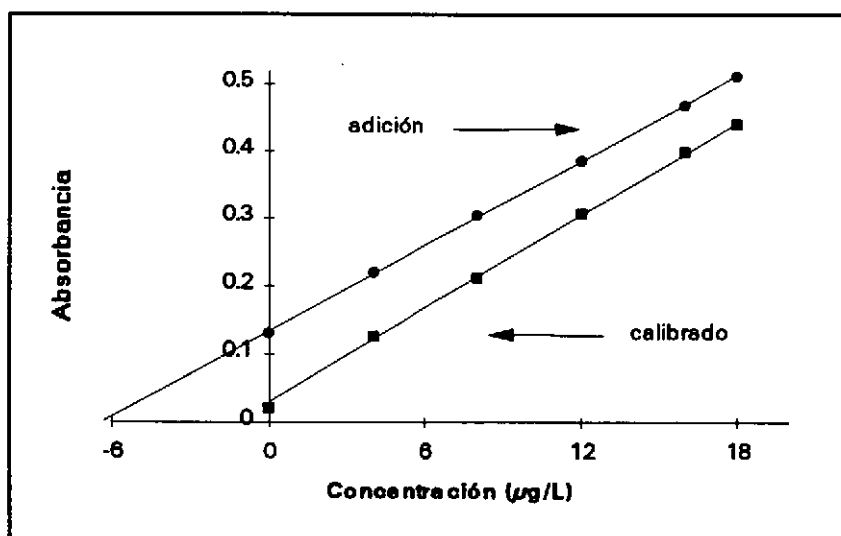


FIGURA 44.- Rectas de calibrado y adición para el cromo (pared)

Ambas rectas presentan coeficientes de regresión poco satisfactorios, debido a la dispersión de los puntos con respecto a la recta ajustada. Esto hace que también se aprecien unos mayores intervalos de confianza para la ordenada en el origen y la pendiente.

Comparando estadísticamente las pendientes de ambas rectas, no se llegan a obtener diferencias significativas a un nivel de confianza del 95%.

★ Masa Característica

El cálculo de la masa característica revela la sensibilidad que nos permite alcanzar nuestras condiciones de trabajo.

El valor medio (\pm desviación estándar) obtenido para distintas concentraciones de cromo es de 4.30 ± 0.41 pg, apreciándose una gran variación entre los datos individuales.

3.4.3.- MÉTODO SELECCIONADO PARA LA DETERMINACIÓN DE Cr EN MUESTRAS DE SUELO

La comparación de los resultados obtenidos con los métodos seleccionados para la determinación de cromo utilizando plataforma de L'vov y atomizando en pared, conduce a las siguientes observaciones:

* Las temperaturas de mineralización son muy similares, con una diferencia de 100°C , y análogas a las señaladas en la bibliografía para ambos casos, sin empleo de modificador de matriz (PRUSZKOWSKA *et al.*, 1984; CARY, 1985; MOHAMMED, 1987).

* Cuando se trabaja con plataforma de L'vov la temperatura óptima de atomización es de 2600°C , la cual está en concordancia con las utilizadas por PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) y MILLER-IHLI (1989). Al realizar la atomización en pared, esta temperatura es inferior (2300°C); mientras que en datos bibliográficos, aparecen diversas temperaturas de atomización, entre 2100° y 2700°C , según los autores (CARY, 1985; HALLS *et al.*, 1987; FURTMANN *et al.*, 1990).

* Las rectas de calibrado y adición obtenidas al emplear plataforma de L'vov presentan buenos coeficientes de regresión y sus pendientes son estadísticamente iguales. Cuando se utilizan tubos piróliticos sin plataforma, los coeficientes de regresión para ambas rectas son peores y se aprecia una mayor diferencia entre las pendientes de la recta de calibrado y adición, aunque no llegan a ser estadísticamente diferentes.

* La sensibilidad que permite alcanzar el empleo de la plataforma de L'vov es mayor que cuando no se utiliza, lo que queda claramente reflejado en las masas características obtenidas: $3.82 \pm 0.04 \text{ pg}$ con plataforma y $4.30 \pm 0.41 \text{ pg}$ en pared. Además de ser inferior en el primer caso, se observa que al realizar la atomización en pared se obtiene una mayor desviación estándar, es decir, una mayor dispersión entre los datos individuales, lo cual no es nada favorable para el análisis.

* Por último, señalar que en algunas situaciones el pico atómico del cromo tiene tendencia a presentar una pequeña "hendidura" (Figura 45), aspecto igualmente señalado por SLAVIN *et al.* (1989), quienes consideran que tal vez esto indica que las condiciones térmicas no están aún estabilizadas. Únicamente se observa esta tendencia cuando se realiza la atomización en pared, no verificándose al trabajar con plataforma de L'vov.

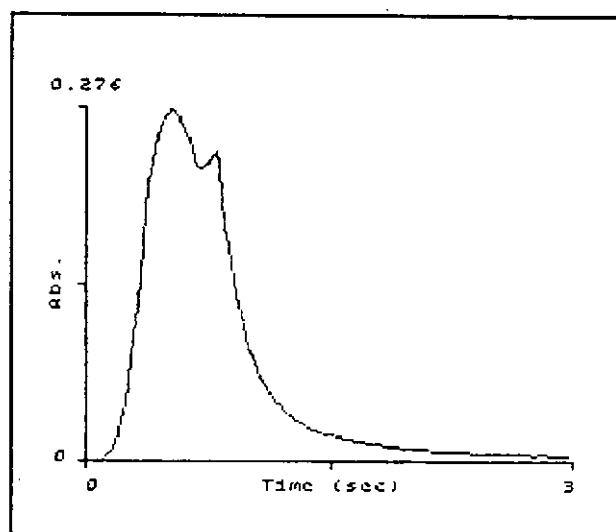


FIGURA 45.- Aparición de una *hendidura* en el perfil de absorción del Cr

Por todo lo aquí expuesto, se considera conveniente realizar la determinación de cromo en muestras de suelo utilizando tubos pirolíticos provistos de *plataforma de L'vov*, ya que se consigue una mejor sensibilidad y una excelente cuantificación de las muestras utilizando una calibración directa con patrones acuosos.

A continuación se completa el estudio de la determinación de cromo sin modificador de matriz, atomización en plataforma de L'vov y con las condiciones recogidas en la Tabla LV. Para ello se determinan las rectas de calibrado y adición, sensibilidad, exactitud, precisión y posibles interferencias químicas.

1.- Rectas de calibrado y adición

Los resultados obtenidos ya se han presentado en la Tabla LXV y Figura 40.

La excelente concordancia entre ambas curvas demuestra que no es necesario realizar los análisis utilizando el lento método de las adiciones estándar. La calibración con patrones acuosos (0.5% HNO_3) resulta ser exacta cuando se trabaja con atomización en plataforma, medida del área del pico y tubos pirolíticos. MILLER-IHLI (1989) y FURTMANN *et al.* (1990), entre otros, emplean igualmente la calibración directa.

2.- Sensibilidad

Realizamos la determinación de los límites de detección y cuantificación, y la masa característica.

★ Límites de detección y cuantificación

En primer lugar se calculan los límites de detección (LDD) y cuantificación (LDQ) para la determinación analítica o también llamados instrumentales, preparando una serie de diez blancos de reactivos, es decir, con la misma concentración de ácido nítrico que los patrones utilizados para la calibración (0.5%). Y en segundo lugar se calculan los límites de detección y cuantificación del método analítico, a partir de una serie de diez blancos que se someten al mismo tratamiento que las muestras.

Una vez realizadas las lecturas (por triplicado) se determina el valor medio, desviación estándar, los límites instrumental y del método, tal como se ha descrito previamente. Los resultados se recogen en la siguiente tabla (Tabla LXXIII).

TABLA LXXIII.- Límites de detección y cuantificación del cromo, instrumental y del método

	Valor medio $\pm \sigma$	LDD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LDQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
INSTRUMENTAL	$0.023 \pm 5.54 \cdot 10^{-3}$	0.73	2.43
DEL MÉTODO	$0.031 \pm 6.68 \cdot 10^{-3}$	0.88	2.94

★ Masa Característica

El valor obtenido es de $3.82 \pm 0.04 \text{ pg}$, resultado muy satisfactorio, al ser sólo ligeramente superior al obtenido por PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) de 3.0 pg.

3.- *Exactitud*

Primeramente se estudia la exactitud del método establecido para la determinación de cromo por atomización electrotérmica, calculando los porcentajes de recuperación analítica al añadir a una serie de alícuotas de una muestra de suelo concentraciones variables de cromo. Esto permite evaluar si durante el tratamiento térmico de la muestra en el horno de grafito se producen pérdidas del analito. En la Tabla LXXIV se exponen los porcentajes de recuperación obtenidos, encontrándose dentro del intervalo óptimo del 95-105%, mientras que STURGEON *et al.* (1982) obtienen un porcentaje de recuperación del 143% realizando la atomización en pared.

TABLA LXXIV.- Estudio de la recuperación analítica para la medida

Concentración Cr ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			
[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
5.02	4.00	8.89	97
"	8.00	12.89	97
"	12.00	16.77	95
"	16.00	21.12	102

A continuación se investiga la exactitud del método, mediante las recuperaciones analíticas y utilizando material de referencia del BCR.

Para el estudio de las recuperaciones analíticas se escogen dos muestras de suelo, con distintos contenidos de cromo, y se analizan por sextuplicado. Después, a otras seis alícuotas se les adiciona una concentración de cromo patrón análoga a la presente inicialmente en las muestras y se someten al procedimiento completo de análisis.

En la Tabla LXXV se presentan los resultados medios obtenidos para las concentraciones iniciales, finales y los porcentajes de recuperación, los cuales se encuentran dentro del intervalo óptimo del 90-110%. El método de extracción del cromo y determinación del mismo permiten alcanzar una buena recuperación de este elemento adicionado a las muestras.

TABLA LXXV.- Estudio de la recuperación analítica para el método

Concentración ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
<i>MUESTRA 1</i>	33.48	30.00	61.41	96
<i>MUESTRA 2</i>	82.75	80.00	160.9	97

Otra manera de estudiar la exactitud del método consiste en analizar materiales de referencia con contenidos certificados del analito. Se analizan seis alícuotas de los dos materiales de referencia, anteriormente indicados (BCR 141 y CRM 277), sometiéndolas al mismo tratamiento de las muestras.

El BCR 141 no presenta un contenido de Cr certificado, pero si indica un *rango orientativo* de la concentración obtenida al realizar la extracción del mismo en agua regia, mientras que el CRM 277 tiene certificada su concentración de Cr.

Los resultados medios (\pm intervalo de confianza) obtenidos para las seis alícuotas de cada material, y los rangos certificados y orientativos se presentan en la Tabla LXXVI.

TABLA LXXVI.- Estudio de la exactitud del método

Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Valor obtenido	Rango	% R	% CV
BCR 141	37.38 ± 3.54	37.6 - 67.6 ⁽¹⁾	—	9.0
CRM 277	140.3 ± 2.1	191.9 ± 21.2 ⁽²⁾	73	3.7

⁽¹⁾ rango orientativo

⁽²⁾ rango certificado

Para la muestra de suelo certificada (BCR 141) el valor obtenido está dentro del intervalo orientativo, pero es muy próximo al límite inferior; y para la muestra de sedimento certificada (CRM 277) el valor alcanzado está por debajo del rango certificado, pero sí se aproxima al rango orientativo para la extracción en agua regia: $141.0 - 155.4 \mu\text{g g}^{-1}$.

De los resultados obtenidos para la recuperación analítica y los materiales certificados, se observa una buena recuperación del cromo adicionado a las muestras, y, sin embargo, una extracción incompleta del cromo presente en los materiales de referencia. Esto se debe a que la extracción con microondas-ácido nítrico no disuelve los metales contenidos en la estructura de muchos aluminosilicatos, siendo necesario para su completa extracción el empleo de ácidos perclórico o fluorhídrico; pero vemos que la cantidad extraída es análoga al rango orientativo, el cual nos da el contenido metálico potencialmente disponible. Sin embargo, los coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 10%, esperando, tal vez, variaciones mayores debido a la incompleta extracción del metal.

Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por HEWITT *et al.* (1990), quienes alcanzan un porcentaje de recuperación del cromo para un sedimento certificado del 63% y una recuperación analítica del 90%.

4.- Precisión

★ Precisión de la inyección o Repetibilidad

Para estudiar la repetibilidad de la inyección se realizan diez análisis consecutivos de dos muestras y dos patrones con distintos niveles de cromo, conteniendo todos ellos una concentración de ácido nítrico del 0.5%. Se calcula para cada serie su media, desviación estándar y coeficiente de variación (Tabla LXXVIII).

TABLA LXXVII.- Precisión de la medida

Absorbancia			
Patrón 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Patrón 12 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Muestra 1	Muestra 2
0.126	0.309	0.224	0.136
0.125	0.309	0.227	0.138
0.127	0.309	0.217	0.138
0.123	0.312	0.219	0.140
0.125	0.309	0.214	0.137
0.122	0.311	0.222	0.136
0.122	0.311	0.216	0.136
0.122	0.313	0.220	0.140
0.121	0.307	0.216	0.139
0.123	0.307	0.216	0.136
$\bar{X} = 0.124$	$\bar{X} = 0.310$	$\bar{X} = 0.220$	$\bar{X} = 0.138$
$\sigma = 2.01 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 2.01 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 4.00 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 1.65 \cdot 10^{-3}$
CV = 1.6 %	CV = 0.6 %	CV = 1.9 %	CV = 1.2 %

Los resultados obtenidos son satisfactorios, presentando en general coeficientes de variación inferiores al 2%.

★ Precisión del procedimiento total o Reproducibilidad

Para estudiar la reproducibilidad del método se parte de tres muestras, con niveles distintos de cromo, de las cuales se tomaron seis porciones o alícuotas que se someten al proceso de digestión y se lleva a cabo su análisis.

Para cada serie se calcula el valor medio de la concentración, desviación

estándar y el coeficiente de variación. Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla LXXVIII.

TABLA LXXVIII.- Reproducibilidad del método

Concentración Cr ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
27.19	35.53	63.59
26.10	32.28	61.37
25.86	31.67	58.46
25.94	34.63	61.95
26.46	36.53	62.33
24.90	30.31	60.76
$\bar{X} = 26.07$	$\bar{X} = 33.48$	$\bar{X} = 61.41$
$\sigma = 0.75$	$\sigma = 2.42$	$\sigma = 1.73$
$\text{CV} = 2.9 \%$	$\text{CV} = 7.2 \%$	$\text{CV} = 2.8 \%$

Los coeficientes de variación son inferiores al 7% aunque cabría esperar que fuesen superiores debido a la incompleta extracción del cromo, tal como se ha presentado en el apartado anterior; por lo que se puede decir que el método es reproducible.

5.- Interferencias

En el método propuesto para la determinación de cromo por atomización electrotérmica se trabaja con una intensidad de corriente alta (25 mA) y sin corrector de fondo de deuterio. Se han elegido estas condiciones porque la lámpara de deuterio tiene insuficiente intensidad de radiación en la línea de resonancia del cromo (357,8 nm) para proporcionar una corrección satisfactoria de la absorción de fondo (WELZ, 1985).

Cabe pensar que en estas condiciones se podrían presentar problemas de interferencias debidos a la absorción molecular, por lo cual se examina la respuesta obtenida al trabajar con corrector de fondo. Para ello se disminuye la intensidad de la lámpara de cromo a 10 mA, con el objeto de poder alcanzar un balance con la energía de la lámpara de deuterio, y se analizan diversas muestras. En todos los casos, la absorción de fondo fue extremadamente baja por lo que los errores causados por la omisión del corrector de fondo son poco significativos. HALLS *et al.* (1987) llegan a las mismas conclusiones cuando determinan cromo en material vegetal.

En la Figura 46 se muestra, a modo de ejemplo, la señal atómica y de fondo obtenida para una muestra de suelo, en las condiciones descritas.

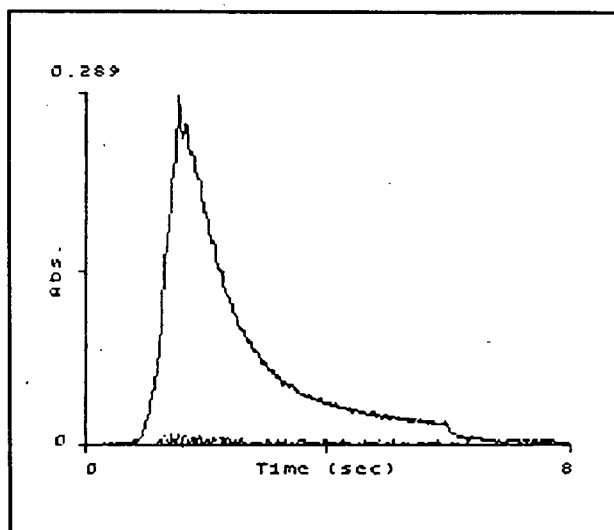


FIGURA 46.- Pico atómico y absorción de fondo para una muestra de suelo

A pesar de la elevada temperatura de atomización, se han observado pequeños efectos de memoria de una muestra a otra siendo imprescindible una última etapa, de limpieza, a 2650°C durante al menos 3 segundos, para eliminarlos.

En cuanto a las interferencias químicas se han estudiado las mismas que en los otros metales (K, Na, Ca, Mn, Mg, Zn, Al, Fe, Cl⁻, CO₃⁼ y SO₄⁼), puesto que todas ellas pueden estar presentes en el extracto ácido del suelo en mayor o menor proporción.

Sin embargo, entre todas ellas cabe destacar el hierro, el cual constituye una de las principales interferencias químicas que más problemas aporta en la determinación de cromo tanto por atomización electrotérmica como por atomización en llama.

Por este motivo, se estudiará el hierro separadamente del resto de las interferencias.

Para llevar a cabo este estudio se preparan tres series de disoluciones que contengan 5 µg.L⁻¹ de cromo y 5, 15 y 25 µg.mL⁻¹ del elemento interferente, respectivamente. En la Figura 47 se representa la variación de la absorbancia (%) de la señal obtenida en presencia de interferente con respecto a la registrada en ausencia del mismo (0%).

Tal como se observa en la gráfica, todos los interferentes estudiados producen variaciones de la señal de cromo comprendidas entre ± 4%, con excepción del manganeso. Concentraciones de 25 µg.mL⁻¹ de Mn producen desviaciones del + 10%, pero en la disolución diluida de la muestra, en la cual se realiza la medida, la concentración presente de manganeso es muy inferior a este nivel.

Tal como señalan MATSUSAKI *et al.* (1981) los cloruros causan una ligera depresión de la señal de absorbancia del cromo.

Ninguno de los elementos hasta aquí estudiados pueden ser considerados como interferencias significativas, ya que no producen variaciones en la señal de absorbancia superiores a ± 10%.

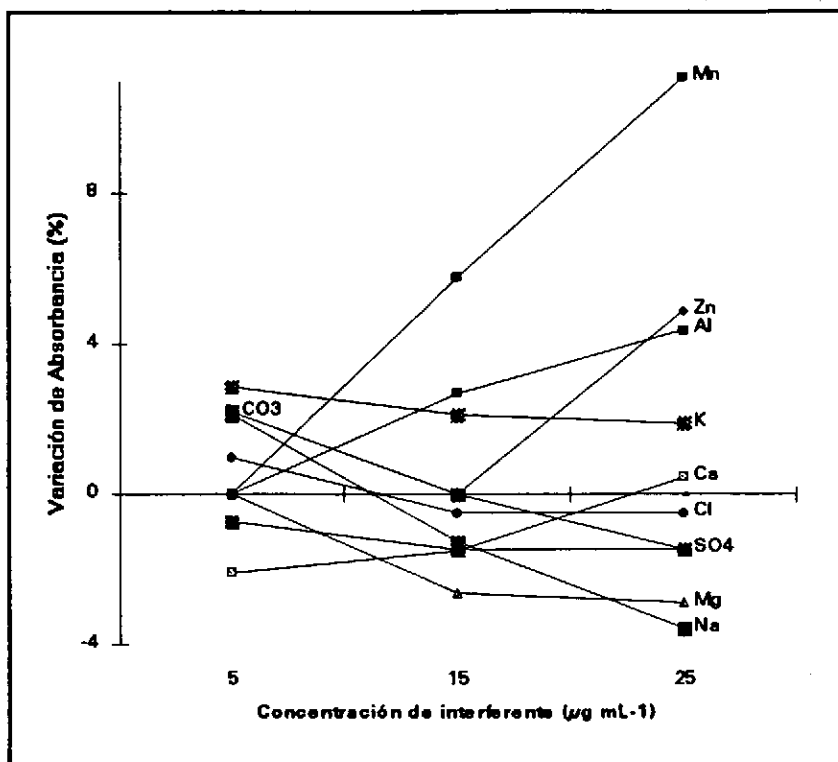


FIGURA 47.- Variación de la absorbancia del cromo ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$) en función de la concentración de interferente

Para estudiar la interferencia producida por el hierro se prepara una serie de disoluciones ($0.5\% \text{HNO}_3$) con $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cr y las siguientes cantidades de Fe: 0, 0.5, 0.75, 2, 5 y $7.5 \mu\text{g.mL}^{-1}$. Los datos obtenidos se exponen en la Tabla LXXIX.

TABLA LXXIX.- Variación de la absorbancia del cromo ($5 \mu\text{g.L}^{-1}$) en función de la concentración de hierro

Concentración de Fe ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	0.50	0.75	2.00	5.00	7.50
Variación de la señal (%)	1.7	5.0	6.3	10.1	14.9

A partir de $0.75 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de Fe se produce un fuerte incremento de la señal de absorbancia, provocando una variación de +15% la adición de $7.5 \mu\text{g.mL}^{-1}$ de Fe.

En el rango de concentración del hierro de $0\text{--}5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ no se producen interferencias significativas en la determinación del cromo, abarcando precisamente este intervalo los niveles de hierro que se pueden encontrar en la disolución diluida del extracto ácido del suelo.

Estos resultados están totalmente en concordancia con los obtenidos por MOHAMMED (1987), quien señala que en el rango de $0.005\text{--}5\ \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ de Fe no observa interferencias del hierro en la señal de absorbancia del cromo. Asimismo, afirma que el ácido nítrico es el mejor medio para la medida del cromo en presencia de hierro debido a la mayor sensibilidad obtenida en comparación con los ácidos clorhídrico y perclórico, además de la ausencia de interferencias.

3. 5.- DETERMINACIÓN DE NÍQUEL

El níquel está presente en el suelo en un rango amplio de concentraciones, desde niveles inferiores a $5 \mu\text{g.g}^{-1}$ hasta valores superiores a $100 \mu\text{g.g}^{-1}$. Siendo este el motivo por el cual no se ha podido analizar todas las muestras objeto de estudio utilizando la espectrofotometría de absorción atómica de llama. La atomización electrotrémica se presenta como una técnica muy adecuada para alcanzar los bajos límites de cuantificación necesarios.

La complejación y extracción con disolventes combinada con AAS-ETA ha sido usada para determinar níquel en una amplia variedad de muestras, pero estos procedimientos adolecen de peor selectividad y requieren mucho tiempo (SHENGJUN *et al.*, 1991).

IU *et al.* (1979) determinan el níquel en extractos de suelo después de una extracción con cloroformo, mientras PEDERSEN *et al.* (1980) lo extraen con xileno. PETROV *et al.* (1980) analizan extractos de suelo directamente consiguiendo resultados satisfactorios.

STURGEON *et al.* (1982) analizan muestras de sedimentos sometiéndolas a un tratamiento térmico de 1000°C , sin empleo de modificador químico. PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) determinan el níquel en muestras geológicas alcanzando temperaturas de 1200°C . SUTTER *et al.* (1978) utilizan esta misma temperatura de mineralización.

Diversos modificadores químicos son empleados en la determinación del níquel en distintas matrices. HINDERBERGER *et al.* (1981) utilizan dihidrógeno fosfato amónico sin plataforma de L'vov para el análisis de tejidos biológicos. También se puede usar este modificador en combinación con el ácido ascórbico, tal como lo hacen LEGRET *et al.* (1985) obteniendo buenos resultados al analizar sedimentos que llegan a tratar térmicamente a 1500°C .

El nitrato de magnesio ha sido ampliamente estudiado por SLAVIN *et al.* (1982), pudiendo alcanzar en estas condiciones 1400°C , siendo la temperatura óptima de atomización 2500°C cuando se trabaja sin plataforma de L'vov. Sin embargo, PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) no encuentran ninguna ventaja al adicionarle $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a las muestras.

DUNEMANN *et al.* (1992) utilizan el nitrato de paladio como modificador químico en el análisis de níquel en alimentos, previa digestión en microondas.

Ciertas interferencias se pueden presentar en la determinación de níquel por atomización electrotérmica, como por ejemplo exaltaciones ocasionadas por nitratos de potasio e hierro (CRUZ *et al.*, 1974).

Los ácidos presentes en la disolución ejercen una notable influencia en la señal del níquel, principalmente el ácido perclórico y nítrico (SUTTER *et al.*, 1978; WELZ, 1985).

El objetivo, en el presente apartado, es el establecer un método lo más rápido, sencillo y reproducible posible para la determinación directa de níquel en muestras de suelo, previamente digeridas con ácido nítrico. Para ello se comparan los resultados obtenidos sin utilizar modificador de matriz y empleando distintos modificadores recomendados en la bibliografía (nitrato de magnesio, dihidrógeno fosfato amónico y paladio).

Se lleva a cabo la atomización en tubos pirolíticos con plataforma de L'vov y se utiliza corrección del fondo con lámpara de deuterio.

3.5.1.- DETERMINACIÓN DE NÍQUEL SIN MODIFICADOR DE MATRIZ

a) Optimización del programa del horno de grafito

Para realizar las pruebas de optimización del programa del horno de grafito se utiliza una muestra de suelo digerida, diluida de tal manera que tenga una concentración final de ácido nítrico de $\approx 0.5\%$, tomando como volumen de inyección 20 μL .

Se optimiza la etapa de *secado* por visualización directa de la muestra en el interior de tubo, resultando ser satisfactorias dos etapas a 100° y 135°C.

A continuación se construye la curva de *mineralización*. Se mantiene fija la

temperatura de atomización a 2500°C y se aumenta gradualmente la temperatura de mineralización hasta que se produzcan pérdidas del analito. Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla LXXX y Figura 48.

TABLA LXXX.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	400	600	800	1000	1100	1200	1300	1400	1600	2000
Abs.Area	0.222	0.223	0.225	0.227	0.230	0.228	0.241	0.235	0.207	0.080
Abs.Altura	0.147	0.146	0.149	0.148	0.148	0.149	0.156	0.147	0.122	0.037

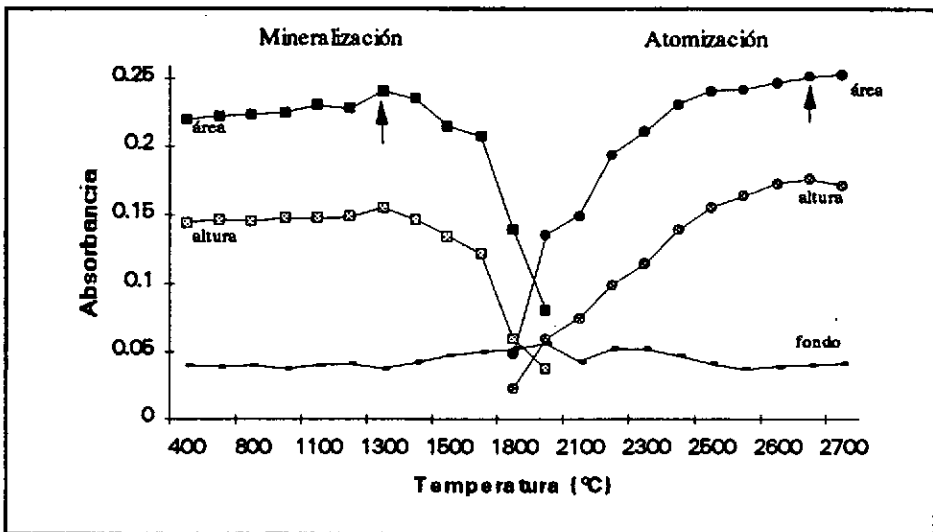


FIGURA 48.- Curvas de mineralización y atomización

Se observa como se produce una estabilización de la señal hasta 1400°C. Considerando un margen de seguridad de 100°C, se toma como temperatura apropiada de mineralización 1300°C. Temperatura un poco superior a la obtenida por PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) de 1200°C.

La siguiente etapa a optimizar es la de *atomización*. Para construir la curva de atomización (Figura 48) se fija la temperatura de mineralización (1300°C) y se varía la temperatura de atomización desde 1800°C hasta 2700°C. Los datos obtenidos se presentan en la Tabla LXXXI.

TABLA LXXXI.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	1800	2000	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650	2700
Abs.Area	0.048	0.136	0.194	0.211	0.231	0.241	0.242	0.247	0.251	0.253
Abs.Altura	0.023	0.060	0.099	0.115	0.139	0.156	0.164	0.173	0.176	0.172

Se selecciona como temperatura óptima de atomización 2650°C, aunque la mayoría de los autores alcanzan los 2700°C. Al no observar diferencias entre ambas temperaturas, se prefiere trabajar siempre a la temperatura más baja posible para alargar la vida del tubo, no obstante en este caso la diferencia entre temperaturas no es significativa.

Son necesarios cinco segundos de atomización para obtener el pico atómico del níquel completo.

Para la etapa de *limpieza* es suficiente aplicar una temperatura de 2650°C durante 2 segundos, utilizando el máximo flujo posible de argon para arrastrar todos los vapores retenidos en el tubo.

A continuación se expone el programa del horno de grafito optimizado para la determinación de níquel sin modificador de matriz y con plataforma de L'vov (Tabla LXXXII).

TABLA LXXXII.- Programa del horno de grafito

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1300	47	20	300
ATOMIZACIÓN	2650	0	5	0
LIMPIEZA	2650	1	2	300

b) Cantidad óptima de ácido nítrico

Las muestras son digeridas con ácido nítrico, no pudiendo analizar directamente en el horno de grafito disoluciones con un contenido en ácido superior

al 1%, por lo que son diluidas adecuadamente. Por lo tanto las muestras diluidas que son analizadas siempre van a presentar una cierta cantidad de ácido nítrico, siendo de interés el comprobar si dicho contenido puede influir en la señal de absorbancia del níquel (exaltándola o disminuyéndola).

Se prepara una serie de disoluciones de una muestra con distintas concentraciones de HNO_3 , y otra serie para un patrón de níquel. Los datos obtenidos se representan en la Figura 49.

Se observa que a partir de una concentración ácida del 0.5% se produce una ligera disminución de la señal de absorbancia, por lo cual se deberá diluir las muestras hasta que tengan una concentración de ácido nítrico entre 0.25-0.5%.

SUTTER *et al.* (1978) han estudiado el efecto del ácido nítrico en la determinación del níquel, demostrando que a medida que se aumenta la concentración de dicho ácido decrece significativamente la absorbancia del níquel, obteniéndose valores de la pendiente de la curva de calibración sumamente bajos.

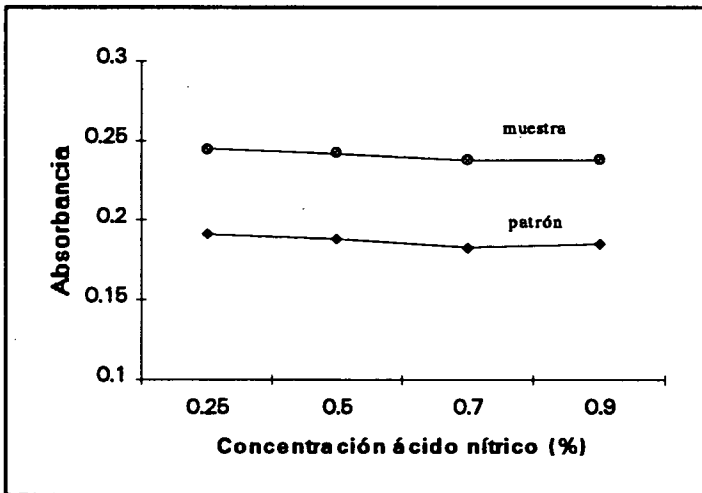


FIGURA 49.- Concentración óptima de ácido nítrico

3.5.2.- ESTUDIO DE MODIFICADORES DE MATRIZ

A.- *Determinación de Ni usando nitrato de magnesio como modificador de matriz.*

El nitrato de magnesio es uno de los modificadores de matriz más recomendados para el análisis de níquel, aunque algunos autores señalan que no ofrece demasiadas ventajas.

a) *Optimización del programa del horno de grafito*

Se prepara una disolución de 10 mg.mL^{-1} de nitrato de magnesio, y todos los ensayos se realizan inyectando $15 \mu\text{L}$ de una muestra de suelo ($0.25\text{-}0.5\% \text{ HNO}_3$) y $5 \mu\text{L}$ de dicha disolución de modificador, siendo, por tanto, la concentración de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ en la muestra inyectada de $50 \mu\text{g}$.

El esquema de la optimización del programa del horno de grafito seguido es siempre el mismo. En primer lugar, la temperatura y tiempo de *secado*. Se mantiene el mismo ya establecido (100° y 135°C), una vez comprobado que es satisfactorio.

Se optimiza la temperatura de *mineralización*, empezando a 400°C y manteniendo fija la de atomización (2500°C). Luego se siguen realizando ensayos aumentando gradualmente la temperatura de mineralización hasta 1800°C y se construye su curva correspondiente (Figura 50). En la Tabla LXXXIII se recogen los resultados obtenidos.

TABLA LXXXIII.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T ($^\circ\text{C}$)	400	600	800	1000	1200	1300	1400	1500	1600	1800
Abs.Area	0.239	0.240	0.249	0.252	0.247	0.252	0.248	0.240	0.226	0.104
Abs.Altura	0.162	0.156	0.165	0.159	0.159	0.159	0.151	0.142	0.129	0.053

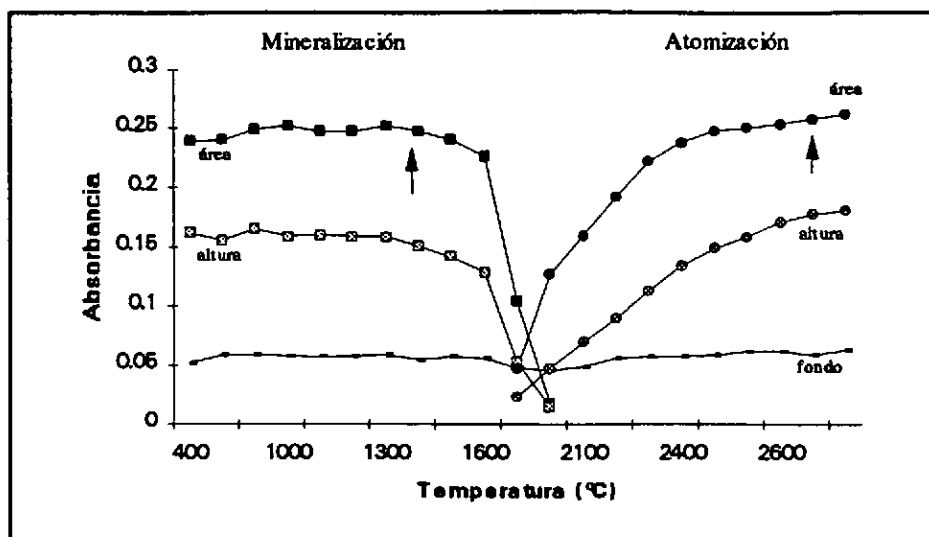


FIGURA 50.- Curvas de mineralización y atomización

La máxima temperatura de mineralización a la cual no se producen pérdidas del níquel es 1400°C, por lo que es la temperatura seleccionada.

A continuación se estudia la temperatura de *atomización*. Se mantiene fija la de mineralización (1400°) y se varía la de atomización hasta obtener las máximas señales de absorbancias (tanto en área como en altura de pico). Con los resultados obtenidos que se presentan en la Tabla LXXXIV, se construye la curva de atomización (Figura 50).

TABLA LXXXIV.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2600	2650	2700
Abs.Área	0.127	0.192	0.222	0.238	0.248	0.250	0.254	0.258	0.262
Abs.Altura	0.048	0.090	0.113	0.134	0.149	0.159	0.171	0.178	0.181

Se elige como temperatura de atomización 2650°C. Si se considera únicamente la curva de atomización en área de pico se escogería una temperatura inferior, pero es conveniente alcanzar un compromiso entre los resultados obtenidos en área y en altura de pico.

El programa del horno de grafito de temperaturas y tiempos, de esta manera establecido, se expone en la Tabla LXXXV.

TABLA LXXXV.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1400	51	20	300
ATOMIZACIÓN	2650	0	5	0
LIMPIEZA	2650	1	2	300

b) Cantidad óptima de modificador

Se estudia la cantidad óptima de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ que habrá que añadirle a la muestra para obtener la mejor señal de absorbancia del níquel, pero al mismo tiempo que produzca la menor absorción de fondo y señal del blanco.

Para ello se toman varias alícuotas de una muestra ($< 0.5\% \text{HNO}_3$) a las que se adicionan cantidades variables de modificador (0-100 μg).

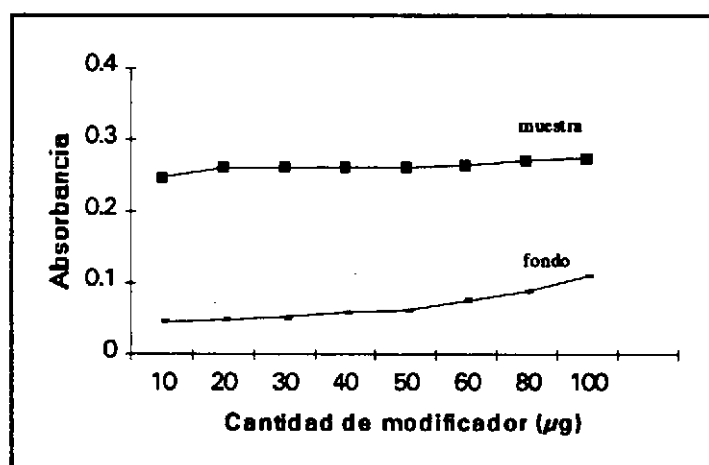


FIGURA 51.- Variación de la absorbancia en función de la cantidad de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

En la Figura 51 se observa como cantidades crecientes de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ mejoran muy poco la señal, pero sin embargo producen un aumento progresivo de la señal de fondo. Por este motivo, es suficiente adicionarle a la muestra 30 μg de modificador, cuyo blanco presenta una señal de 0.030 unidades de absorbancia.

B.- *Determinación de Ni usando dihidrógeno fosfato amónico como modificador de matriz.*

El $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ puede emplearse como modificador químico sólo o en combinación con otros reactivos, como puede ser el ácido ascórbico (LEGRET *et al.*, 1985). En el presente apartado se estudia la efectividad del dihidrógeno fosfato amónico como modificador de matriz en la determinación de níquel en muestras de suelo.

a) *Optimización del programa del horno de grafito*

Se lleva a cabo la optimización del programa del horno de grafito inyectando en todas las pruebas 10 μL de una muestra (0.25-0.5% HNO_3) junto con 10 μL de una disolución de 5000 $\mu\text{g}.\text{L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, lo cual se corresponde con 50 μg de modificador. La mezcla de ambas disoluciones se efectúa en el interior del tubo.

Se utilizan dos etapas de *secado*, 100° y 135°C, para asegurar un secado suave y uniforme de la muestra.

La etapa de *mineralización* es la más importante, en ella se eliminan los componentes de la matriz sin que se produzcan pérdidas del níquel. Para estudiarla se fija la temperatura de atomización a 2500°C y se realizan distintos ensayos aumentando progresivamente la temperatura de mineralización. Con los datos obtenidos (Tabla LXXXVI) se construye su correspondiente curva de mineralización (Figura 52).

TABLA LXXXVI.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	400	600	800	1000	1200	1300	1400	1500	1600	1800
Abs.Area	0.246	0.258	0.253	0.256	0.246	0.252	0.251	0.242	0.231	0.112
Abs.Altura	0.161	0.164	0.164	0.164	0.159	0.158	0.150	0.140	0.126	0.056

Llama la atención la elevada señal debida a la absorción de fondo a bajas temperaturas de mineralización, pero a medida que se incrementa dicha temperatura va disminuyendo hasta alcanzar un valor constante.

A partir de 1400°C se observan pérdidas significativas de níquel, por lo que se selecciona 1300°C como temperatura óptima de mineralización. A esta temperatura, además, la absorción de fondo ya ha alcanzado su valor constante.

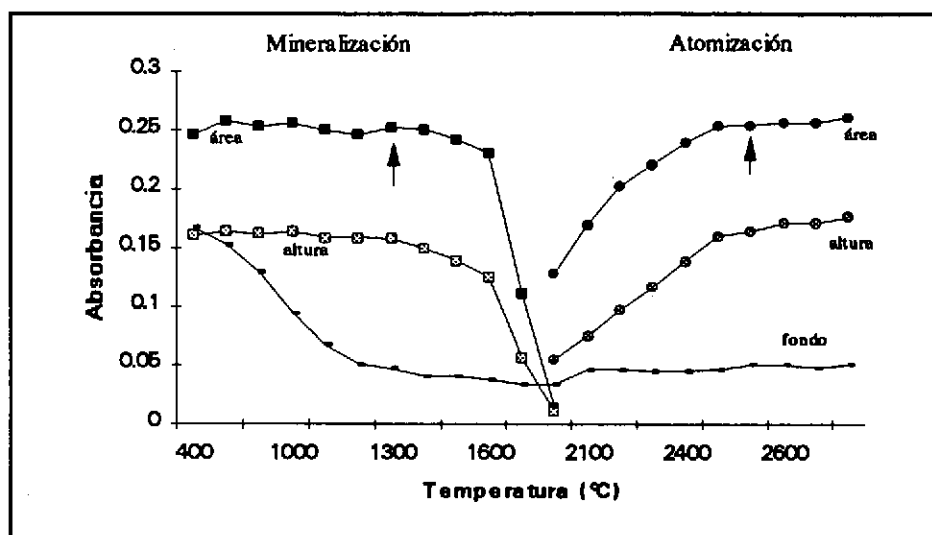


FIGURA 52.- Curvas de mineralización y atomización

Para seleccionar la temperatura a la cual *atomizar* el analito, se realizan una serie de pruebas manteniendo constante la temperatura de mineralización (1300°C) y variando la temperatura de atomización hasta observar una estabilización de la señal de absorbancia. En la Tabla LXXXVII se exponen estos resultados y se representan en la Figura 52.

TABLA LXXXVII.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	2000	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650	2700
Abs.Area	0.129	0.202	0.221	0.239	0.253	0.254	0.256	0.256	0.261
Abs.Altura	0.055	0.097	0.117	0.139	0.160	0.164	0.171	0.171	0.176

En la Figura 52 se observa que a partir de 2500°C se mantiene prácticamente constante el valor de la señal de absorbancia, por lo que, se seleccionan 2550° ó 2600°C como temperaturas de atomización óptimas, dependiendo del margen de seguridad considerado (50° ó 100°C).

Se seleccionan 2550°C, considerando suficiente una última etapa de limpieza a 2600°C durante 2 segundos.

El programa del horno de grafito resume todas las temperaturas, tiempos de calentamiento y de rampa a que se someten las muestras en estas condiciones (Tabla LXXXVIII).

TABLA LXXXVIII.- Programa del horno de grafito

Etapas	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1300	47	20	300
ATOMIZACIÓN	2550	0	5	0
LIMPIEZA	2600	1	2	300

Si se comparan estas condiciones con las establecidas en el apartado 5.1, para la determinación de níquel sin modificador de matriz, se observa que las temperaturas de mineralización coinciden, lo que indica que el uso del $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ no aporta ningún beneficio, considerando innecesario el estudiar la cantidad óptima de este modificador.

C.- Determinación de Ni usando paladio como modificador de matriz.

El paladio, en sus distintas formas, se considera uno de los modificadores de matriz más adecuados para la determinación de un gran número de elementos. DUNEMMAN *et al.* (1992) emplean el nitrato de paladio como modificador químico en la determinación de níquel. A continuación se estudia la aplicación de paladio como modificador químico.

a) Optimización del programa del horno de grafito

Todos los ensayos de optimización se realizan inyectando 10 μL de muestra y 10 μL de una disolución de Pd de 1000 $\mu\text{g}.\text{mL}^{-1}$, con lo cual la cantidad adicionada de modificador es de 10 μg .

La etapa de *secado* se mantiene igual que en los apartados anteriores (100° y 135°C), una vez comprobado que seguía dando resultados satisfactorios.

Se construye la curva de *mineralización* fijando la temperatura de atomización a 2500°C y aumentando progresivamente la de mineralización (Figura 53). La Tabla LXXXIX recoge los resultados así obtenidos.

TABLA LXXXIX.- Variación de la absorbancia en función de la T de mineralización

T (°C)	600	800	1000	1200	1300	1400	1450	1500	1600	1700
Abs.Area	0.259	0.265	0.261	0.263	0.267	0.263	0.267	0.263	0.246	0.174
Abs.Altura	0.187	0.185	0.182	0.177	0.177	0.176	0.175	0.169	0.157	0.107

En la gráfica se observa una estabilización de la señal hasta 1500°C, y al sobrepasar esta temperatura comienzan a producirse pérdidas significativas de níquel, siendo una temperatura correcta de mineralización 1450°C.

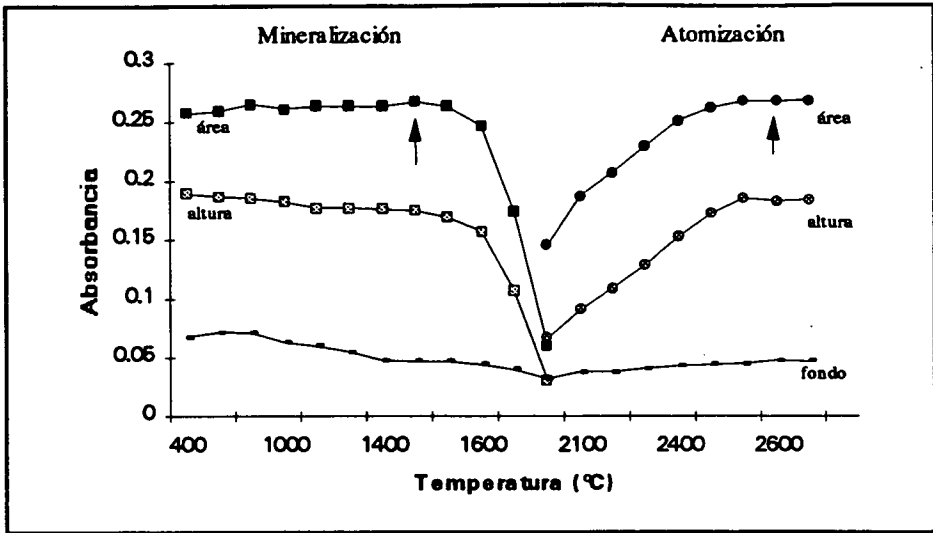


FIGURA 53.- Curvas de mineralización y atomización

A bajas temperaturas de mineralización la eliminación de los componentes de la matriz no es completa, por lo que se obtiene una absorción molecular alta, que va disminuyendo hasta conseguir la total eliminación de dichos componentes.

Una vez fijada la temperatura de mineralización, se varía la temperatura de atomización desde 2000° hasta 2650°C, para construir su curva de atomización (Figura 53). Los resultados se presentan en la Tabla (XC).

TABLA XC.- Variación de la absorbancia en función de la T de atomización

T (°C)	2000	2100	2200	2300	2400	2500	2550	2600	2650
Abs.Área	0.145	0.187	0.207	0.229	0.251	0.262	0.267	0.267	0.267
Abs.Altura	0.067	0.091	0.109	0.129	0.152	0.172	0.185	0.183	0.184

Se comparan los resultados obtenidos en área y en altura de pico, ambos indican una constancia en la señal a partir de 2550°C, fijando como temperatura óptima para atomizar el analito 2600°C.

Es muy importante alcanzar esta temperatura lo más rápido posible, y

manteniendo a cero el flujo de argón, para aumentar el tiempo de residencia de los átomos de níquel en el interior del tubo.

No se observan problemas serios de memoria, siendo suficiente calentar posteriormente el tubo a 2650°C durante 2 segundos (etapa de limpieza).

El programa del horno de grafito establecido se presenta en la Tabla XCI.

TABLA XCI.- Programa del horno de grafito

Etapa	Temperatura (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo de calentamiento (s)	Flujo Argon (mL.min ⁻¹)
SECADO 1	100	5	10	300
SECADO 2	135	15	20	300
MINERALIZACIÓN	1450	53	20	300
ATOMIZACIÓN	2600	0	5	0
LIMPIEZA	2650	1	2	300

b) Cantidad óptima de modificador

Se realizan una serie de ensayos inyectando 5 µL de muestra con volúmenes variables de una disolución de paladio (1000 µg.mL⁻¹), manteniendo en todos los casos el volumen final de 20 µL.

Los resultados obtenidos se representan en la Figura 54. El incremento de la cantidad de paladio adicionada no aumenta la señal de absorbancia del níquel, pero ocasiona una mayor absorción de fondo. Se consideran suficientes 5 µg de Pd para obtener u bue resultados. Un blanco de reactivos con esta cantidad de paladio da una señal de absorbancia satisfactoriamente baja (0.015 unidades de absorbancia).

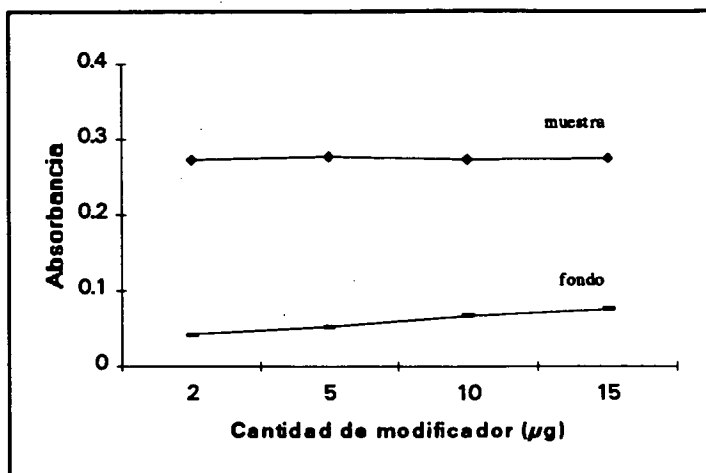


FIGURA 54.- Variación de la absorbancia en función de la cantidad de Pd

3.5.3.- MÉTODO SELECCIONADO PARA LA DETERMINACIÓN DE Ni EN MUESTRAS DE SUELOS

De todas las condiciones estudiadas para la determinación de níquel en muestras de suelos, es el paladio el que permite alcanzar la mayor temperatura de mineralización (1450°C) favoreciendo, por tanto, la mejor eliminación de los componentes de la matriz.

El nitrato de magnesio produce un ligero aumento de dicha temperatura (1400°C) con respecto a la alcanzada trabajando sin modificador químico (1300°C), estando en concordancia estos resultados con los obtenidos por PRUSZKOWSKA *et al.* (1984) y SLAVIN *et al.* (1982).

En cuanto al $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$, no permite sobrepasar los 1300°C de mineralización.

Teniendo en cuenta que el objetivo consiste en establecer un método seguro y fiable para la determinación de níquel en muestras de suelo, pero también sencillo y rápido, no se encuentra ninguna ventaja en el empleo de los modificadores estudiados.

Por otra parte, otro aspecto que refuerza esta elección es el hecho de que todos ellos aumentan ligeramente la absorción de fondo con respecto a la obtenida sin modificador químico, lo cual no es nada deseable.

Se selecciona la determinación directa de níquel sin empleo de modificador de matriz para el posterior análisis de las muestras objeto de estudio. Estas condiciones (Tabla LXXXII) permiten alcanzar un tratamiento térmico, trabajando sobre plataforma de L'vov, totalmente acorde con los datos recogidos en la bibliografía (SUTTER *et al.*, 1978; STURGEON *et al.*, 1982).

1.- Rectas de calibrado y adición

Se comparan las rectas de calibrado y adición para establecer si se pueden cuantificar las muestras por medida directa o se necesita aplicar el método de adiciones.

Para construir la recta de calibrado se prepara un patrón de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Ni, y a partir de él disoluciones diluidas con una concentración de ácido nítrico de 0.25 %, en el rango $0-50 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Se toman varias alícuotas de una muestra diluida del extracto de suelo a las que se adicionan cantidades crecientes de la disolución de níquel ($100 \mu\text{g.L}^{-1}$), manteniendo la misma concentración ácida, para construir la curva de adición.

El volumen de inyección es en todos los casos de $20 \mu\text{L}$ y todas las lecturas se hicieron por triplicado.

La Tabla XCII recoge los resultados obtenidos para ambas rectas rectas, que a su vez se representan en la Figura 55.

TABLA XCII.- Rectas de calibrado y adición para el níquel

CONCENTRACIÓN Ni ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	ABSORBANCIA	
	CALIBRADO	ADICIÓN
0	0.007	0.106
10	0.080	0.162
20	0.148	0.226
30	0.214	0.284
40	0.281	0.356
50	0.341	0.414
$\text{Abs} = 0.0114 + 0.0067 [\text{Ni}]$ $\text{Abs} = 0.1023 + 0.0062 [\text{Ni}]$ $r = 0.9996$ $r = 0.9995$		
$LC_x = 0.0114 \pm 0.0089$ $LC_s = 0.0067 \pm 0.0006$		

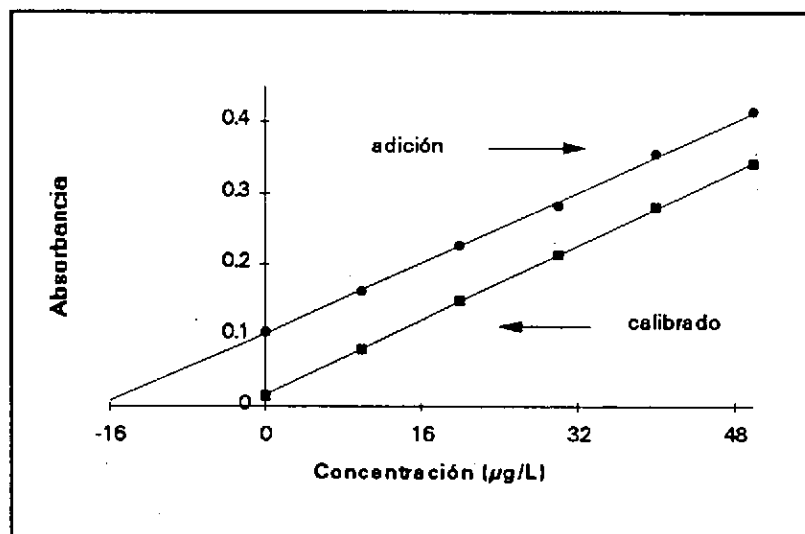


FIGURA 55.- Rectas de calibrado y adición para el níquel

El rango de trabajo $0\text{-}50 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, elegido en función del contenido de níquel de las muestras, cumple una buena linealidad.

En cuanto a las curvas de calibrado y adición son perfectamente paralelas, lo cual se corrobora estadísticamente al aplicar el test de la igualdad de las pendientes. Este resultado es muy satisfactorio, ya que permite realizar la cuantificación directa de las muestras utilizando patrones acuosos de níquel, simplificando y dando mayor

rapidez al procedimiento.

STURGEON *et al.* (1982) justifican los buenos resultados obtenidos mediante la calibración directa por el empleo de la plataforma de L'vov, la cual permite alcanzar respuestas cuantitativas.

En la Figura 56 se observa el buen solapamiento alcanzado entre los picos atómicos para una muestra y para patrones acuosos de níquel.

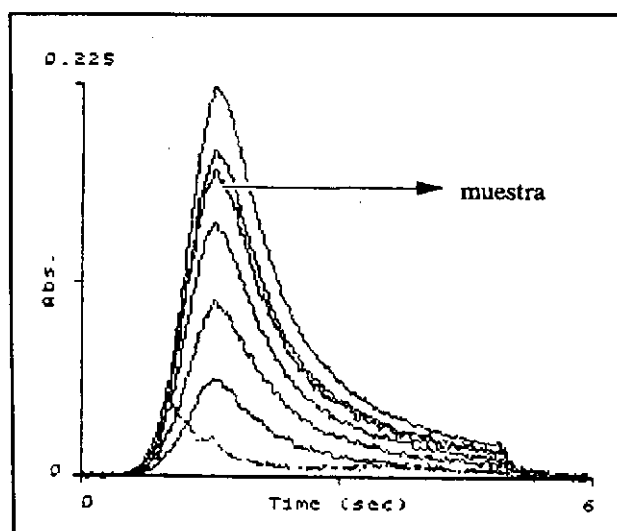


FIGURA 56.- Picos atómicos para una muestra y patrones de níquel

2.- Sensibilidad

★ Límites de Detección y Cuantificación

Se calculan los límites de detección (LDD) y cuantificación (LDQ) tanto para la determinación analítica como del procedimiento global. Se preparan diez blancos de reactivos (0.25 % HNO_3) y diez blancos de muestras (sometidos a todo el proceso), se miden, realizando sus lecturas por triplicado y se calcula la media y desviación estándar para ambas series (Tabla XCIII).

TABLA XCIII.- Límites de detección y cuantificación del níquel, instrumental y del método

	Valor medio $\pm \sigma$	LDD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	LDQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
INSTRUMENTAL	$0.005 \pm 2.55 \cdot 10^{-3}$	1.14	3.82
DEL MÉTODO	$0.010 \pm 4.37 \cdot 10^{-3}$	1.96	6.54

★ Masa Característica

La masa característica obtenida para el níquel es de $13.26 \pm 0.15 \text{ pg}$. Ha sido calculada para distintas concentraciones de analito, presentando su valor medio y desviación estándar. Resultado muy satisfactorio si se compara con 13.5 pg, valor alcanzado por PRUSZKOWSKA *et al.* (1984).

3.- *Exactitud*

Se estudia el efecto de la matriz de suelo y del tratamiento térmico en la respuesta analítica, calculando los porcentajes de recuperación analítica cuando se adicionan cantidades crecientes de cromo a una serie de alícuotas de una muestra. Los porcentajes de recuperación se presentan en la Tabla XCIV.

TABLA XCIV.- Estudio de la recuperación analítica para la medida

Concentración Ni ($\mu\text{g.L}^{-1}$)			
[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
14.30	10.00	23.69	94
"	25.00	37.92	95
"	35.00	47.96	96
"	40.00	52.81	96

Resultados en concordancia con los obtenidos por STURGEON *et al.* (1982), quienes obtienen una recuperación del 97% trabajando con plataforma de L'vov y del 130% sobre pared. Esto demuestra la necesidad de analizar el níquel utilizando plataforma para poder alcanzar resultados cuantitativos.

Para evaluar la exactitud del método completo (tratamiento de la muestra y determinación del metal) se estudia las recuperaciones analíticas. Se seleccionan dos muestras con contenidos distintos de níquel, y las analizamos por sextuplicado. A continuación se toman otras seis alícuotas de dichas muestras y se les adiciona una cantidad de níquel patrón similar a la presente en cada una de ellas, respectivamente. Se tratan de igual manera que las muestras y se analizan según las condiciones optimizadas.

Con los datos de las concentraciones iniciales, cantidad añadida y concentraciones finales, se calcula el porcentajes de recuperación medio para las seis fracciones (Tabla XCV).

TABLA XCV.- Estudio de la recuperación analítica para el método

Concentración Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	[] inicial	[] añadida	[] final	% Recuperación
MUESTRA 1	10.35	15	27.00	110
MUESTRA 2	22.15	20	40.79	93

Los porcentajes de recuperación alcanzados se encuentran dentro del intervalo óptimo del 90%-110%, siendo, por tanto, satisfactorios y concordantes con los resultados obtenidos por Hewitt *et al.* (1990) del 99%.

También se estudia la exactitud del procedimiento global utilizando dos materiales de referencia certificados obtenidos del BCR: BCR 141 (*calcareous loam soil*) y CRM 277 (*estuarine sediment*).

El BCR 141 no presenta un contenido de níquel certificado, pero proporciona un *rango orientativo* del contenido de níquel obtenido al realizar la digestión de esta muestra en agua regia. La concentración de níquel del CRM 277 sí está certificada.

Para realizar este estudio se toman seis alícuotas de cada uno de ellos, pesadas exactamente, y se someten a todo el proceso de digestión. Seguidamente se analizan por espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica en las condiciones seleccionadas.

Para la evaluación de los resultados se siguió el criterio establecido en la

información proporcionada por el BCR, tal como se ha descrito en el apartado 4.3.1 del capítulo III.

Los valores medios obtenidos (\pm intervalo de confianza), *rango satisfactorio*, *rango orientativo*, porcentaje de recuperación (*valor medio experimental/valor medio certificado*) y coeficientes de variación para cada serie, se presentan en la Tabla XCVI.

TABLA XCVI.- Estudio de la exactitud del método

Concentración Ni ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Valor obtenido	Rango satisfactorio	Rango orientativo	% R	% CV
BCR 141	36.87 ± 0.63	—	18.5 - 35.0	—	4.6
CRM 277	44.67 ± 2.57	43.37 ± 4.19	—	103	2.5

Los resultados obtenidos para ambos materiales de referencia son óptimos, ya que para el BCR 141 el valor medio alcanzado prácticamente está dentro del rango orientativo, y para el CRM 277 el valor medio está dentro del rango satisfactorio y presenta un buen porcentaje de recuperación. En cuanto a los coeficientes de variación son inferiores al 5%.

Considerando los resultados obtenidos en el estudio de la exactitud del método, tanto para las recuperaciones analíticas como para los materiales de referencia, podemos señalar que el método empleado permite alcanzar una extracción cuantitativa del níquel presente en las muestras.

4.3.4.- Precisión

★ Precisión de la medida o Repetibilidad

Se realizan diez análisis consecutivos de dos patrones de níquel y dos muestras de suelo, para evaluar la repetibilidad de la medida analítica.

Se calcula la media, desviación estándar y coeficiente de variación de cada serie (Tabla XCVII).

TABLA XCVII.- Precisión de la medida

Absorbancia			
Patrón 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Patrón 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$	Muestra 1	Muestra 2
0.087	0.288	0.073	0.259
0.084	0.283	0.069	0.260
0.085	0.283	0.070	0.261
0.081	0.285	0.070	0.260
0.083	0.283	0.069	0.259
0.080	0.287	0.071	0.262
0.082	0.287	0.068	0.260
0.080	0.287	0.071	0.262
0.081	0.287	0.072	0.261
0.082	0.286	0.069	0.260
$\bar{X} = 0.083$	$\bar{X} = 0.286$	$\bar{X} = 0.070$	$\bar{X} = 0.260$
$\sigma = 2.27 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 1.95 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 1.55 \cdot 10^{-3}$	$\sigma = 1.07 \cdot 10^{-3}$
CV = 2.7 %	CV = 0.7 %	CV = 2.2 %	CV = 0.4 %

Se aprecia una buena repetibilidad de la medida, ya que los coeficientes de variación obtenidos son inferiores al 3%.

★ Precisión del procedimiento total o Reproducibilidad

A continuación se investiga si el tratamiento completo a que se someten las muestras de suelo proporciona resultados reproducibles al analizar varias alícuotas de una misma muestra.

Se realiza este estudio con tres muestras de suelo, de las que se toman seis alícuotas. Se someten al proceso de digestión y analizan.

En la Tabla XCVIII se presentan las concentraciones medias obtenidas, desviación estándar y coeficiente de variación para cada serie.

TABLA XCVIII.- Reproducibilidad del método

Concentración Ni ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3
14.61	22.31	37.54
14.99	20.89	37.70
13.28	23.54	35.23
12.21	22.76	36.48
12.37	19.84	35.65
12.07	20.33	38.61
$\bar{X} = 13.25$	$\bar{X} = 21.61$	$\bar{X} = 36.87$
$\sigma = 1.27$	$\sigma = 1.47$	$\sigma = 1.30$
CV = 9.6 %	CV = 6.8 %	CV = 3.54 %

El análisis de varias porciones de una misma muestra es reproducible, tal como lo demuestran los coeficientes de variación obtenidos ($< 10\%$).

5.- Interferencias

La longitud de onda característica del níquel es 232.0 nm, siendo de gran importancia en esta región del espectro el uso del corrector de fondo de deuterio. En la Figura 57 se aprecia que la absorción de fondo es satisfactoriamente reducida y corregida en las condiciones establecidas.

Se ha observado una notable influencia de las condiciones del tubo de grafito en los picos atómicos obtenidos, siendo necesario controlar su estado de envejecimiento y reemplazarlos con frecuencia, para obtener resultados reproducibles.

Las interferencias químicas pueden ser importantes en la determinación de níquel por atomización electrotérmica. Los nitratos de hierro y potasio producen una exaltación de la señal, mientras que el calcio la disminuye (CRUZ *et al.*, 1974).

Ya se ha señalado el efecto producido por los ácidos presentes en las disoluciones. El ácido sulfúrico y nítrico causan una depresión de la señal, siendo necesario ajustar su concentración en las disoluciones a analizar, tal como se ha establecido en el apartado 3.5.1.

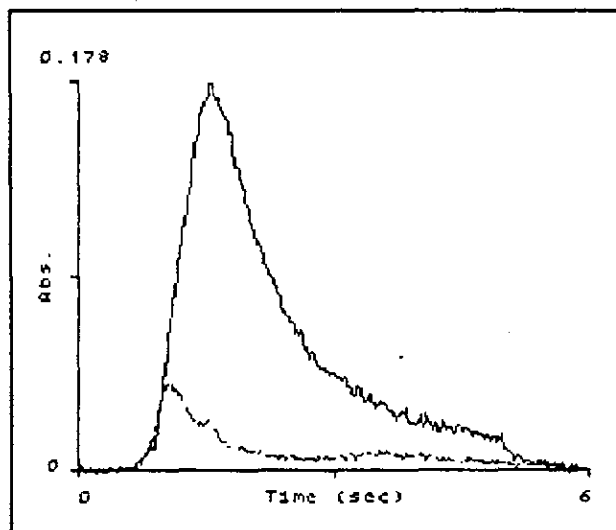


FIGURA 57.- Pico atómico y absorción de fondo para una muestra

En el presente apartado se estudia la influencia de los siguientes cationes y aniones: K, Na, Ca, Mn, Mg, Zn, Al, Fe, Cl^- , $\text{CO}_3^{=}$ y $\text{SO}_4^{=}$, ya que como se ha indicado pueden estar presentes en el extracto ácido del suelo.

Se preparan tres serie de disoluciones, para cada interferente estudiado, conteniendo $25 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Ni y 5, 15 y $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ del catión o anión, respectivamente.

En la Figura 58 se representa la variación de la absorbancia (%) de la señal obtenida en presencia de interferente con respecto a la registrada en ausencia del mismo (0%).

Curiosamente, se observa que todos los iones estudiados producen una depresión de la señal de $25 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de níquel, no comprobándose la exaltación debida al hierro y potasio tal como señalan CRUZ *et al.* (1974) y SUTTER *et al.* (1978), si bien la disminución debida al hierro es muy pequeña.

La variación producida se encuentra en el intervalo +2% y -6%, no superando en ningún caso el $\pm 10\%$, por lo que se puede afirmar que la determinación de níquel en las condiciones establecidas está libre de interferencias químicas.

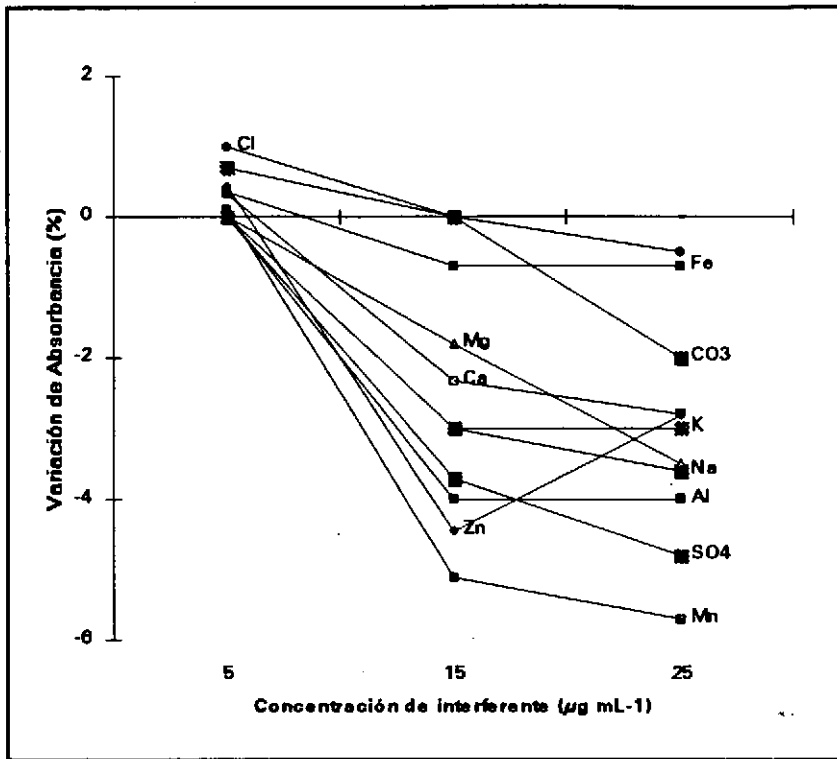


FIGURA 58.- Variación de la absorción del níquel ($25 \mu\text{g.L}^{-1}$) en función de la concentración de interferente

Resultados análogos han sido obtenidos por STURGEON *et al.* (1982) y LEGRET *et al.* (1985).

3.6.- RESUMEN

Todos los métodos puestos a punto por espectrofotometría de absorción atómica con atomización electrotérmica implican la utilización de tubos pirolíticos con plataforma de L'vov, máxima rampa de temperatura (rampa cero) y flujo de argón cero en la etapa de atomización, corrector de fondo de deuterio (excepto para el cromo), lámparas de cátodo hueco y un volumen de inyección de $20 \mu\text{L}$.

En la siguiente tabla (Tabla XCIX) se resumen las condiciones optimizadas y seleccionadas para la determinación de Cd, Co, Cr, y Ni en muestras de suelo.

**TABLA XCIX.- Resumen de las condiciones de análisis para el
Cd, Co, Cr y Ni por AAS-ETA**

C A D M I O	λ : 228.8 nm			
	Intensidad de corriente: 4 mA		Corrector de fondo: Sí	
	Modificador de matriz: 5 μg $\text{H}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$			
	Mineralización: 700°C	25°C/s	20 s	300 mL.min ⁻¹ Ar
	Atomización: 1500°C	2000°C/s	3 s	0 mL.min ⁻¹ Ar
C O B A L T O	λ : 240.7 nm			
	Intensidad de corriente: 30 mA		Corrector de fondo: Sí	
	Modificador de matriz: 0.5% HNO_3			
	Mineralización: 1400°C	25°C/s	20 s	300 mL.min ⁻¹ Ar
	Atomización: 2500°C	2000°C/s	5 s	0 mL.min ⁻¹ Ar
C R O M O	λ : 357.8 nm			
	Intensidad de corriente: 25 mA		Corrector de fondo: No	
	Modificador de matriz: 0.5% HNO_3			
	Mineralización: 1200°C	25°C/s	20 s	300 mL.min ⁻¹ Ar
	Atomización: 2600°C	2000°C/s	5 s	0 mL.min ⁻¹ Ar
N I Q U E L	λ : 232.0 nm			
	Intensidad de corriente: 25 mA		Corrector de fondo: Sí	
	Modificador de matriz: 0.25-0.5% HNO_3			
	Mineralización: 1300°C	25°C/s	20 s	300 mL.min ⁻¹ Ar
	Atomización: 2650°C	2000°C/s	5 s	0 mL.min ⁻¹ Ar

4.- BIBLIOGRAFIA

- ALLOWAY, B.J. (1990). "The origins of heavy metals in soils" "Heavy Metals in Soils", B.J. Alloway, Blackie and Son Ltd., Gran Bretaña.
- BAUCELLS, M.; LACORT, G.; ROURA, M. (1985a). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **22**: 61-70.
- BAUCELLS, M.; LACORT, G.; ROURA, M. (1985b). *Analyst*, **110**: 1423-1429.
- BCR (1983). "Information Reference Materials. BCR number 141". Commission of the European Communities, Luxemburgo.
- BCR (1988). "Information Reference Materials. BCR numbers 277, 280, 320". Commission of the European Communities, Luxemburgo.
- BENLING, A.; YONGMING, C. (1990). *At. Spectrosc.*, **11**: 229-233.
- BOWEN, H.J.M. (1979). "Environmental Chemistry of the Elements". Academic Press Inc., Florida.
- CÁMARA, C. (1990). "Cámara de Grafito y Generación de Hidruros en Absorción Atómica" en "Espectroscopía Atómica Analítica", M. Blanco, V. Cerdá, A. Sanz Medel (eds.), Asociación de Ciencias y Técnicas Ambientales. Servei de Publicacions de la Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona.
- CARBONELL, V.; DE LA GUARDIA, M.; SALVADOR, A. (1990). *Anal. Chim. Acta*, **238**: 417-421.
- CARY, E.E. (1985). *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, **68**(3): 495-498.
- CROSBY, N.T. (1977). *Analyst*, **102**: 225-268.
- CRUZ, R.B.; VAN LOON, J.C. (1974). *Anal. Chim. Acta*, **72**: 231-238.
- DUNEMANN, L.; MEINERLING, M. (1992). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **342**: 714-718.
- EDIGER, R (1975). *At. Absorpt. Newlett.*, **14**: 127-131.
- ESSTEIN, M.S.; CARNRICK, G.R.; SLAVIN, W.; MILLER-IHLI, N.J. (1989). *Anal. Chem.*, **61**: 1414-1419.
- FERNÁNDEZ, F.; IANNARONE, J. (1978). *At. Absorpt. Newlett.*, **17**(5): 117-119.
- FURTMANN, K.; SEIFERT (1990). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338**: 73-74.
- GILBERT, P.T. (1959). *Anal. Chem.*, **31**: 110-114.
- GUEVREMONT, R.; STURGEON, R.E.; BERMAN, S.S. (1980). *Anal. Chim. Acta*, **115**: 163-166.
- GZYL, J. (1990). *Sci. Total Environ.*, **96**: 199-209.

- HALLS, D.J.; MOHL, C.; STOEPLER, M. (1987). *Analyst*, **112**: 185-189.
- HAMILTON, E.I. (1994). *Sci. Total Environ.*, **150**: 37-39.
- HEWITT, A.D.; REYNOLDS, C.M. (1990). *At. Spectrosc.*, **11**(5): 187-192.
- HINDERBERGER, E.J.; KAISER, M.L.; KOIRTYOHANN, S.R. (1981). *At. Spectrosc.*, **2**: 1-12.
- HOENING, M.; REGNIER, P.; CHOU, L. (1991). *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**: 273-276.
- HOLMGREN, G.C.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. (1993). *J. Environ. Qual.*, **22**: 335-348.
- HULANICKI, A.; KARWOWSKA, R.; SOWINSKI, J. (1981). *Talanta*, **28**: 455-459.
- IU, K.L.; PULFORD, I.D.; DUNCAN, H.J. (1979). *Anal. Chem.*, **47**: 2281-2288.
- JACKSON, A.; ALLOWAY, B.J. (1990). *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **41**: 119-131.
- JACKSON, K.W.; HUANCHENG, Q. (1992). *Anal. Chem.*, **64**: 50R-66R.
- KEITH, L.H.; CRUMMETT, W.; DEEGAN, J.; LIBBY, R.A.; TAYLOR, J.K.; WENTLER, G. (1983). *Anal. Chem.*, **55**: 2210-2218.
- KHALID, N.; CHAUDHRI, S.A. (1990). *Anal. Chim. Acta*, **233**: 165-170.
- L'VOV, B.V.; ORLOV, N.A. (1975). *Zh. Anal. Khim.*, **30**: 1661-1665.
- L'VOV, B. (1984). *Spectrochim. Acta*, **39B**: 159-163.
- L'VOV, B.V.; NIKOLAEV, V.G.; NORMAN, E.A.; POLZIK, L.K.; MOJICA, M. (1986). *Spectrochim. Acta*, **41B**: 1043-1046.
- LEGRET, M.; DIVET, L.; DEMARE, D. (1985). *Anal. Chim. Acta*, **175**: 203-210.
- MANNING, D.C.; SLAVIN, W. (1983). *Appl. Spectrosc.*, **37**: 1-12.
- MATOUSEK, J.P. (1981). *Prog. Anal. At. Spectrosc.*, **4**: 247-251.
- MATSUSAKI, K.; YOSHINO, T.; YAMAMOTO, Y. (1981). *Anal. Chim. Acta*, **124**: 163-168.
- McKINNEY, G.L. (1988). *J. Res. Nat. Bureau of Stand.*, **93**: 307-310.
- MILLER, J.N. (1992a). *Spectrosc. Intern.*, **3**(7): 45-47.
- MILLER, J.N. (1992b). *Spectrosc. Intern.*, **35**: 43-46.
- MILLER, J.N. (1992c). *Spectrosc. Europe*, **4**(6): 26-27.
- MILLER, J.C.; MILLER, J.N. (1993). *"Estadística para Química Analítica". Addison-Wesley Iberoamerican, S.A., Estados Unidos.*
- MILLER-IHLI, N.J. (1988). *J. Anal. At. Spectrom.*, **3**: 73-75.
- MILLER-IHLI, N.J. (1989). *Spectrochim. Acta*, **44B**: 1221-1227.

- MITCHELL, M.C.; BERROW, M.L.; SHAND, C.A. (1987). *J. Anal. At. Spectrom.*, 2: 261-263.
- MOHAMMED, D.A. (1987). *Analyst*, 112: 209-211.
- MURPHY, L.C.; ALMEDIA, M.C.; DULUDE, G.R.; SOTERA, J.J. (1986). *Spectroscopy*, 1: 39-43.
- NAKAHARA, T.; MUSHIA, S. (1975). *Appl. Spectrosc.*, 29: 352-358.
- PEDERSEN, B.; VILLENS, M.; JORGENSEN, S.S. (1980). *Analyst*, 105: 119-124.
- PERTOLDI, G.; FAURETTO, L.G.; GABRIELLI, L. (1986). *J. Sci. Food Agric.*, 37: 1091-1096.
- PETROV, I.I.; TSALEV, D.L.; BARSEV, A.I. (1980). *At. Spectrosc.*, 1: 47-54.
- PRUSZKOWSKA, E.; BARRET, P. (1984). *Spectrochim. Acta*, 39B(2-3): 485-491.
- PSZONICKI, L. SKWARA, W. (1989). *Talanta*, 36: 1265-1276.
- SANDERS, J.R. (1983). *J. Soil Sci.*, 34: 315-323.
- SCHLEMMER, G.; WALZ, B. (1986). *Spectrochim. Acta*, 41B: 1157-1162.
- SHENGJUN, M.; HOLCOMBE, J.A. (1991). *Talanta*, 38: 503-510.
- SIMMONS, W.J. (1975). *Anal. Chem.*, 47: 2015-2020.
- SLAVIN, S.; PETERSON, G.E.; LINDAHL, P.C. (1975). *At. Absorption Newslett*, 14: 57-62.
- SLAVIN, W. (1981). *At. Spectrosc.*, 2: 8-14.
- SLAVIN, W.; CARNRICK, G.R.; MANNING, D.C. (1982). *Anal. Chem.*, 54: 621-629.
- SLAVIN, W.; MANNING, D.C.; CARNRICK, G.; PUSZKOWSKA, E. (1983a). *Spectrochim. Acta*, 38B: 1157-1160.
- SLAVIN, W.; CARNRICK, G.R.; MANNING, D.C.; PRUSEKOWSKA, E. (1983b). *At. Spectros*, 3: 69-73.
- SLAVIN, W.; CARNRICK, G.R. (1984). *Spectrochim. Acta*, 39B: 271-275.
- SLAVIN, W.; MANNING, D.C.; CARNRICK, G.R. (1989). *Talanta*, 171-178: .
- STEPHEN, S.C.; OHAWAY, J.M.; LITTLEJOHN, D. (1987). *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 328: 346-350.
- STURGEON, R.E.; DESAULNIERS, J.A.H.; BERMAN, S.S.; RUSSELL, D.S. (1982). *Anal. Chim. Acta*, 134: 283-291.
- STURGEON, R.E. (1990). *Fresenius J. Anal. Chem.*, 337: 538-545.
- SUTTER, E.M.; LEROY, M.J. (1978). *Anal. Chim. Acta*, 96: 243-249.
- SUZUKI, M.; OHTA, K. (1982). *Anal. Chem.*, 54: 1686-1691.

TILLER, K.G. (1992). *Aust. J. Soil Res.*, **30**: 937-957.

TUMI, S.O.; KUMAR, N.S.; HINSHERY, A.K. (1990). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **45**: 718-721.

URE, A.M.; MITCHELL, M.C. (1976). *Anal. Chim. Acta*, **87**: 283-288.

VAN LOON, J.C. (1980). "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy. Selected Methods". Academic Press, Inc., Florida.

VAN LOON, J.C. (1985). "Selected Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples", P.J. Elving, J.D. Winefordner; John Wiley & Sons, Inc., Nueva York.

VARMA, A. (1990). "Handbook of Furnace Atomic Absorption Spectroscopy", CRC Press, Inc. Florida.

VIÑAS, P.; CAMPILLO, N.; LÓPEZ, I.; HERNÁNDEZ, M. (1994). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **349**: 306-310.

WELZ, B. (1985). "Atomic Absorption Spectrometry", 2ª ed., Verlag Chemie VCH, Alemania.

ZHE-MING, N.; XIAO-QUAN, S. (1987). *Spectrochim. Acta*, **42B**: 937-939.

Capítulo V

Aplicaciones. Caracterización de las zonas bajo estudio

1.- TOMA DE MUESTRA. VEGETACIÓN Y SUELOS	281
2.- APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS CLÁSICOS	289
2.1.- VEGETACION	289
2.1.1.- Zona seleccionada	289
2.1.2.- Resultados y Discusión	291
2.2.- SUELOS	299
2.2.1.- Zona seleccionada	299
2.2.2.- Resultados y Discusión	301
3.- APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS POR SONICACIÓN	305
3.1.- VEGETACION Y SUELOS	305
3.1.1.- Zona seleccionada	305
3.1.2.- Resultados y Discusión	308
4.- APLICACIÓN DE LOS MÉTODOS POR MICROONDAS	319
4.1.- SUELOS	319
4.1.1.- Zona seleccionada	319
4.1.2.- Resultados y Discusión	327
5.- BIBLIOGRAFÍA	361

1.- TOMA DE MUESTRA. VEGETACIÓN Y SUELOS

El objetivo de la investigación determina la naturaleza, localización y número de muestras requeridas. Con la recogida de muestras para el análisis se pretende obtener una parte pequeña pero *representativa* del medio en estudio.

La determinación precisa de los objetivos y la planificación del muestreo son los factores críticos para obtener datos fidedignos y representativos (GRIMSHAW, 1989; AZCUE, 1993). Las muestras serán representativas o no de la población dependiendo de cómo sean seleccionadas y recogidas. En el pasado, el muestreo carecía de importancia en las investigaciones de campo, por lo que muchos datos, obtenidos laboriosamente en el laboratorio, eran de poca utilidad debido al inadecuado muestreo original (CRÉPIN *et al.*, 1993).

AZCUE (1993) afirma que la validez de los estudios ambientales depende fundamentalmente de los métodos adoptados para el muestreo.

El primer paso en la planificación de un estudio es definir claramente los objetivos. En el presente trabajo se pretende estudiar el efecto del tráfico rodado como fuente de contaminación metálica mediante el análisis de las matrices ambientales vegetación y suelos. Por lo tanto, la elección de las zonas y puntos de muestreo se basa en la proximidad a las vías de circulación e intensidad de tráfico en las mismas.

BORGMAN *et al.* (1988) señalan que en este tipo de investigación, usualmente, no toda la población objetivo es accesible para su muestreo. En el caso de las vías de circulación, indica que ciertos puntos de muestreo pueden coincidir en propiedades privadas cuyo acceso es denegado o atravesar terrenos montañosos. Diferencia dos tipos de poblaciones que deben tenerse en cuenta en la mayoría de los planes de muestreo: la población objetivo, o puntos de muestreo de interés óptimos, y la población accesible, o puntos reales de muestreo. Señala que se debe buscar un compromiso entre ambas poblaciones para mantener el objetivo de la investigación.

Una parte del programa de muestreo es la selección de un método de muestreo apropiado. CRÉPIN *et al.* (1993) indican que se puede realizar el muestreo de una forma *aleatoria* o en *áreas deliberadamente seleccionadas*. Ambos métodos tienen ventajas y desventajas específicas, por lo que su selección dependerá del

objetivo de la investigación.

KEITH (1991) considera tres tipos primarios de muestreo: *aleatorio*, *estratificado (o sistemático)* y *según criterio establecido*. También incluye las combinaciones de los mismos: *estratificado (según criterio)* *aleatorio*, *aleatorio sistemático* y *según criterio sistemático*. Además, existen variaciones adicionales dentro de cada uno de estos métodos primarios y de sus combinaciones.

Cuando las muestras se emplean en estudios de investigación se puede hacer uso del conocimiento previo sobre la zona de muestreo con objeto de obtener los datos más útiles posibles. Pero, cuando los análisis son con fines legales frecuentemente se requiere un muestreo aleatorio, eliminando los posibles errores personales.

En estudios ambientales, el muestreo *según criterio* normalmente es la base de los muestreos exploratorios. Estos se utilizan cuando el investigador diseña el muestreo de acuerdo a una supuesta causa de un impacto o agresión. Los resultados dependerán del criterio o juicio de la persona que realiza el muestreo (CRÉPIN *et al.*, 1993).

Una ventaja de los muestreos aleatorios es la simplicidad de las presunciones sobre la población, y una desventaja es que presenta un mayor costo por implicar un mayor número de muestras.

En algunos casos es aconsejable un muestreo aleatorio estratificado, ya que muchos analitos presentan algún tipo de dependencia espacial o temporal.

Frecuentemente, una combinación de los tres tipos de muestreo primarios es la opción más viable; sin embargo, el esquema de muestreo debe ser lo suficientemente flexible para permitir ajustes durante su ejecución.

En cuanto a la toma de muestra, esta operación no debe alterar significativamente el medio que se muestrea, ya que ello introduciría errores en los resultados finales (KEITH, 1991).

Los instrumentos y materiales de muestreo pueden contaminar las muestras, especialmente cuando los analitos de interés se encuentran en bajas concentraciones. La elección de los materiales que van a estar en contacto con la muestra es de gran importancia.

En estudios típicos medioambientales, biológicos, etc. cada zona o punto es muestreado, y cada muestra es analizada individualmente. De esta manera, se obtiene una medida química o biológica para cada muestra. Sin embargo, GARNER *et al.* (1988) consideran que en algunos casos es ventajoso la combinación de alícuotas de dos o más muestras y analizar esta muestra compuesta.

Las muestras compuestas normalmente se utilizan para reducir el costo que conlleva el análisis de un gran número de muestras. El número de falsos positivos en los resultados disminuye. Permiten reducir la varianza entre muestras debida a la heterogeneidad del material muestreado, siendo esta reducción útil cuando el objetivo es caracterizar un material potencialmente heterogéneo mediante la estimación de la concentración media del analito o la cantidad total del analito presente en el material. En ciertos casos, este tipo de muestras se puede utilizar para aumentar la cantidad de material disponible para el análisis.

La mezcla de alícuotas de muestras puede ocasionar una dilución del analito, que en algunos casos conlleva a falsos negativos.

QUEVAUVILLER *et al.* (1994) consideran adecuadas las muestras compuestas en estudios de evaluación de niveles de contaminación en áreas polucionadas, salvo en el caso que sea necesario determinar valores extremos para investigaciones de toxicidad.

CRÉPIN *et al.* (1993) indican que el muestreo compuesto se puede utilizar satisfactoriamente junto con los métodos estratificados.

En cuanto al *método de muestreo establecido*, al no existir un plan de muestreo especial para el estudio de las alteraciones causadas por el tráfico rodado, su selección se ha basado en los datos de estudios análogos recogidos en la bibliografía, para ambos tipos de muestra, tal como se comentan detalladamente a continuación.

BEAVINGTON (1975a) recoge muestras de hierba en 35 lugares de distintas características: zona de recreo, industrial, próximas a autovías, etc. En cada punto establece una parcela de muestreo de 1 m², tomando las muestras a mano y guardándolas en bolsas de plástico.

Distintas zonas, en función de la influencia de las emisiones de los

automóviles, son estudiadas por RODRÍGUEZ *et al.* (1980). En cada una de ellas establecen un transecto perpendicular a la vía, y realizan el muestreo de diferentes especies vegetales a 1, 5, 20, 40 y 80 m de distancia del borde de la carretera.

BYRD *et al.* (1983) analizan muestras de vegetación situadas junto al borde de una autopista, que arrancan cuidadosamente a mano de una franja de 5 cm de ancho y a lo largo de la vía, hasta obtener una muestra representativa.

KAPU *et al.* (1991) utilizan los líquenes como bioindicadores de la contaminación metálica a lo largo de una autopista, tomando una muestra compuesta por tres submuestras en cada punto de muestreo. JONES *et al.* (1991) también analizan muestras compuestas de hierba.

NASRULLAH *et al.* (1994) toman muestras de hojas de árboles en transectos perpendiculares a una autopista y una carretera, sólo a un lado de las mismas y a diferentes distancias: 1, 10, 30 y 70 m.

WHEELER *et al.* (1979) recogen muestras de suelo y vegetación a ambos lados de cuatro carreteras, a diferentes distancias, desde 0.3 a 200 m. Toman seis muestras de suelo en cada punto, mezclándolas para tener una única muestra de suelo a cada distancia.

SEELEY *et al.* (1972) determinan el contenido de plomo en muestras de suelo recogidas en transectos perpendiculares a una autopista, en puntos situados a distintas distancias a la misma: 1, 2, 3, 10, 20, 30 y 100 m. Un estudio análogo es realizado por WARD (1990a) quien toma muestras de vegetación y suelos a ambos lados de una autopista, en diferentes transectos y a distintas distancias (cada 20 m, hasta 100 m). En cada punto de muestreo recoge cinco muestras, que analiza independientemente. Sin embargo, MAÍZ *et al.* (1994) toman muestras de suelo a lo largo de una autopista (A-8, Bilbao-San Sebastián) a una única distancia de 2-3 m.

En otro trabajo, WARD (1990b) estudia la contaminación multielemental en las proximidades de tres autopistas, realizando la toma de muestra (suelo y vegetación) de la siguiente manera: sitúa los puntos de muestreo del lado de la autopista afectado por el viento, y a una distancia de 1 m de la misma. En cada punto establece cinco cuadrados de 1m² adyacentes entre sí, tomando en cada uno de ellos una muestra.

PIRON-FRENET *et al.* (1994) seleccionan dos distancias de muestreo, con respecto a una vía de circulación: 10 y 500 m, a ambos lados de la vía. En cada uno de estos puntos trazan una parcela de 1 m² donde toman la muestra de suelo con una pala de plástico.

HARRISON *et al.* (1981) toman muestras de suelo superficial (0-5 cm) en las proximidades de varias vías de circulación con diferentes intensidades de tráfico. De manera similar, GARCÍA *et al.* (1994) estudian los niveles de metales pesados en suelos a dos distancias de varias carreteras, una lo más cerca posible a las mismas y la otra a 2-3 m. PONS (1991) elige cuatro parcelas afectadas de distinta manera por el tráfico rodado, y en cada una de ellas establece cinco puntos de muestreo a 1, 5, 20, 40 y 80 m del borde de la carretera.

HO *et al.* (1988) seleccionan 30 puntos de muestreo en la ciudad de Hong Kong en función de diferentes intensidades de tráfico. Recogen muestras de 250 g con ayuda de una pala de acero inoxidable, a una distancia de 3 m de las carreteras. En cada punto toman tres o cuatro submuestras que tratan por separado.

MORENO *et al.* (1992) eligen cuatro zonas de muestreo (suelos y vegetación) en función de distintos focos de contaminación metálica, entre ellos el tráfico rodado; al igual que ALEGRÍA *et al.* (1991), quienes utilizan un proceso aleatorio de muestreo en cada zona seleccionada.

RAMLAN *et al.* (1989) estudian los contenidos metálicos de muestras de suelos superficiales tomadas a 0.5 m de distancia del borde de dos carreteras de gran intensidad de tráfico. Las recogen con una pala de polipropileno. AL-SALEH *et al.* (1994) emplean una sonda manual para la toma de muestras de suelo superficial (0-10 cm) que guardan en bolsas de plástico.

BOON *et al.* (1992) analizan muestras de suelo compuestas por al menos tres submuestras, obtenidas a intervalos de 1 m una de otra. Las mezclan bien y guardan en recipientes de vidrio. Las muestras compuestas también son utilizadas por ALLOWAY *et al.* (1990a) al estudiar suelos afectados por distintas fuentes de contaminación. MOON *et al.* (1991) seleccionan 25 puntos de muestreo, recogiendo en cada uno de ellos dos muestras de suelo que mezclan para obtener una única muestra por punto de muestreo.

SOLOMON *et al.* (1976) estudian diferentes suelos de áreas residenciales y no residenciales, que recogen con una sonda perforadora hasta 15 cm de profundidad, aunque sólo utilizan los 2.5 cm superficiales para el análisis.

HOLMGREN *et al.* (1993) estudian zonas agrícolas. Realizan la toma de muestras de plantas y suelos de cultivo seleccionando parcelas de muestreo de 2,5 m x 4 m. Las plantas son recogidas en cinco puntos aleatorios (30x60 cm²) dentro de estas parcelas, y las muestras de suelo se toman en los mismos puntos. Estas muestras de suelo se mezclan para formar una única muestra compuesta por cada parcela. Utilizan herramientas de plástico para la toma de muestra y las guardan en bolsas del mismo material.

En el estudio de suelos de jardines, MIELKE (1991) divide en transectos el área de estudio recogiendo las muestras a intervalos regulares (0.5-1 Km) dentro de los mismos, y a una distancia de 1 m de las vías de circulación. FRANCEK (1992) muestrea diferentes jardines próximos a calles que clasifica en: de poco tráfico, tráfico moderado y mucho tráfico. Utilizan una paleta de acero inoxidable para tomar las muestras de suelo superficial (0-5 cm). SÁNCHEZ *et al.* (1994) seleccionan 16 jardines de la ciudad de Salamanca y recogen en cada uno de ellos una muestra de suelo (0-20 cm) y una de vegetación.

TUMI *et al.* (1990) recogen muestras de hierba y hojas de pequeños arbustos de varios jardines de la ciudad de Trípoli, para evaluar su contenido en plomo. La distancia a la carretera en los puntos de muestreo varía entre 1 y 10 m, y las muestras son guardadas en bolsas de plástico.

BEAVINGTON (1975b) analiza muestras de lechugas y sus suelos de cultivo (0-10 cm), recogidos en jardines particulares próximos a vías de circulación.

En ciertos trabajos, también realizan un estudio del contenido metálico del perfil del suelo. Así por ejemplo, WARD *et al.* (1977) recogen muestras de suelo superficial en 17 puntos a lo largo de una autopista, y en 9 de ellos toman el perfil del suelo de 0 a 10 cm con una sonda manual de 0.5 cm de diámetro interno, dividiendo estas muestras en secciones de 1 cm, y analizan cada una de estas porciones. KABATA-PENDIAS *et al.* (1991) analizan el suelo a dos profundidades: 0-3 cm y 5-20 cm.

La influencia del tráfico rodado como fuente de contaminación metálica

también ha sido investigada en otro tipo de muestras. GISH *et al.* (1973) analizan muestras de suelo y lombrices tomadas a distintas distancias del borde de cuatro autopistas, al igual que WEIGMANN (1991). CORP *et al.* (1991) y MARIÑO *et al.* (1992) también recogen muestras de suelo y lombrices para estudiar la contaminación metálica. WARD *et al.* (1978) analizan el contenido de plomo de órganos de ovejas que han pastado en zonas afectadas por distintas intensidades de tráfico.

En este apartado se presentan una serie de aplicaciones o estudios de campo, empleando los distintos métodos de digestión seleccionados en el capítulo III. Las aplicaciones de los métodos clásicos y por sonicación son pequeños estudios de zonas determinadas. Sin embargo, el trabajo realizado utilizando métodos por microondas centra la mayor parte de la investigación, ya que en este caso se ha llevado a cabo un estudio, con muestreos estacionales, del contenido metálico en dos amplias zonas: la ciudad de La Coruña y el entorno de la Autopista A-9, en su tramo La Coruña-Santiago.

En todos los casos se utilizan *muestras compuestas*, tanto para la vegetación como para los suelos, por considerarlas más representativas del objetivo planteado en la investigación.

En cuanto a las estrategias de muestreo, se explican detalladamente en cada aplicación, ya que se establecen en función de las condiciones particulares de cada estudio. En todas las aplicaciones se ha seguido un muestreo *según criterio*, basándose la elección de los puntos de muestreo en la ubicación de las vías de circulación y en sus características.

★ Limpieza y prevención de la contaminación

La contaminación de las muestras se puede producir durante su recolección, transporte al laboratorio, manipulación o almacenaje (KEITH, 1991).

Todo el material que se utiliza en el muestreo debe ser controlado para evitar que se produzcan emisiones y/o adsorciones de sustancias que puedan variar algunas características de las muestras que vayan a ser analizadas.

También se debe evitar el arrastre de contaminantes de un punto a otro realizando una buena limpieza de todos los equipos utilizados (HOLMGREN *et al.*, 1993).

Generalmente la limpieza de contaminantes inorgánicos se puede realizar con agua (IHOBE, 1994).

En este trabajo, se empleó un pulverizador de agua para limpiar el material entre muestra y muestra, y rollos de papel de tipo industrial para secarlos. Se utilizaron guantes de látex durante la toma de muestra, para evitar el contacto directo con las muestras.

★ Recipientes para las muestras y conservación

El tipo de contaminante a investigar y su estado físico determinan no sólo el recipiente que debe utilizarse sino también como debe tomarse la muestra y preservarla hasta que se lleve a cabo su análisis.

Así, el material a utilizar se selecciona de manera que no cause interferencias con los compuestos a analizar, evitando que se puedan producir alteraciones o modificaciones de la naturaleza y/o concentración de los compuestos objeto de análisis, que dan lugar a la pérdida de representatividad de la muestra.

Para el análisis de elementos metálicos y de los parámetros generales de muestras de vegetación y suelos son adecuados cualquiera de los siguientes materiales: bolsas de papel, bolsas de plástico, frascos de plástico, frascos de vidrio o cajas de plástico (FORTUNATI, *et al.*, 1994; IHOBE, 1994).

HOLMGREN *et al.* (1993) destacan que el material de plástico contiene cantidades insignificantes de elementos metálicos, recomendando su utilización.

Se escogieron las *bolsas de plástico*, con cierre, para la recogida de las muestras de vegetación y suelos, por ser más cómodo su manejo que el de otros recipientes. Se someten al mismo proceso de lavado que el material de laboratorio.

2.- APLICACION DE LOS METODOS CLASICOS

2.1.- VEGETACION

2.1.1.- ZONA SELECCIONADA

Se recogieron muestras de *Brassica oleracea* L. var. *viridis* (berza o col común) en diez puntos situados en la ciudad de La Coruña y en una zona próxima a la misma, en el mes de febrero de 1992.

Este tipo de muestra se elige por ser ampliamente cultivada en pequeñas parcelas particulares. Sólo se toma la parte comestible de la misma, sus hojas, que se destina al consumo humano y/o animal.

Los puntos ubicados en la ciudad corresponden a pequeñas parcelas situadas en el margen de vías de circulación de diferentes características, con respecto a la intensidad de tráfico en las mismas.

En todos los casos, las muestras se toman en la primera línea de vegetación con respecto a la vías de circulación, tomando porciones de varias plantas y formando una muestra compuesta.

Los puntos de muestreo se distribuyen de la siguiente manera:

- Cuatro de ellos se sitúan en la Avenida de Alfonso Molina, vía de gran circulación por ser uno de los principales accesos a la ciudad, la cual registra una media de 74.000 vehículos por día, vpd (nº 1- 4).
- Dos puntos se encuentran en zonas de tránsito medio: carretera a los Polvorines (Zona Torre de Hércules - nº 5) y acceso a la Zapateira (nº 6).
- Dos próximos a una vía en construcción, Pocomaco-Avda. de Alfonso Molina (nº 7 y 8).
- Por último se tomaron dos muestras (nº 9 y 10) en una zona próxima a la ciudad, aproximadamente 15 Km (zona de Oleiros), apartada de vías de circulación.

En la Figura 1 se muestra la ubicación de los puntos de muestreos, numerados de mayor a menor intensidad de tráfico.



FIGURA 1.- Localización de los puntos de muestreo.

Muestras de *Brassica oleracea* L.

2.1.2.- RESULTADOS OBTENIDOS

Las muestras se dividen en dos fracciones: una lavada y otra sin lavar, con objeto reproducir las condiciones en que son ingeridas por el hombre y los animales, respectivamente. Asimismo, ésto nos permite estudiar la posible reducción de los contenidos metálicos de las muestras al someterlas al proceso de lavado.

Aparte de la *absorción radicular* de los elementos metálicos presentes en la solución del suelo, las plantas también pueden asimilar cantidades significativas de ciertos metales a través de la *absorción foliar*. Esta vía tiene un importante impacto en la contaminación de las plantas y, a su vez, es aprovechado en la agricultura para la aplicación de fertilizantes. Los elementos traza asimilados a través de las hojas pueden ser translocados a otros tejidos de la planta, incluyendo las raíces donde el exceso de ciertos metales parece ser acumulado (ALLOWAY, 1990).

BEAVINGTON (1975a) indica que en las zonas rurales la principal vía de entrada de los elementos metálicos en las plantas es a través de la raíz, mientras que en las zonas urbanas se produce una contribución adicional mediante la absorción foliar. La importancia de la deposición atmosférica directa de los metales en las partes aéreas de las plantas también ha sido puesta de manifiesto por PAGE *et al.* (1971) y RODRÍGUEZ *et al.* (1979). Diversos autores han demostrado que parte de los metales depositados superficialmente en las hojas de los vegetales, procedentes de la contaminación aérea, pueden ser eliminados con un lavado, y esta pérdida va desde un 4% hasta un 65% dependiendo de las especies y los elementos (NEBREDÁ *et al.*, 1982).

Aparte de la deposición atmosférica, otra fuente de contaminación por metales pesados en las partes aéreas de las plantas es el propio suelo. WARD *et al.* (1994) señalan que partículas de suelo se pueden proyectar sobre las hojas debido, principalmente, a las salpicaduras producidas al llover.

En este sentido, el análisis de muestras de vegetación revela datos sobre una contaminación reciente, a diferencia del suelo que es un receptor permanente, ya que la cantidad de partículas atmosféricas depositada en su superficie se ve alterada por procesos naturales de lavado: lluvia, vientos, etc.

JONES *et al.* (1991) y NASRULLAH *et al.* (1994) estudian la relación entre el contenido de elementos metálicos en la atmósfera próxima a autopistas y las

concentraciones de los mismos en la vegetación presente en dichas zonas.

Ambas fracciones se someten al método de digestión seleccionado en el apartado 4.1.1. del capítulo III, y se determinan sus contenidos de Cd, Cu, Ni y Pb.

Otra fracción de las muestras se reserva para determinar su contenido de humedad y el contenido mineral total, tal como se describió en el apartado 3.1. del capítulo III.

Las muestras se analizan por duplicado. En la Tabla I se recogen los resultados medios obtenidos.

TABLA I.- Resultados obtenidos para las muestras de *Brassica olerácea* L.

Muestras	Concentración en $\mu\text{g.g}^{-1}$ (materia seca)						
	Cd	Cu	Ni	Pb	Zn	%H	
1	0.49	13.60	7.45	44.06	55.39	88.1	18.3
1'	0.46	11.51	7.08	22.08	55.56		
2	0.46	10.83	4.93	23.56	50.64	88.6	14.1
2'	0.40	9.39	4.29	10.09	48.66		
3	0.57	14.50	6.32	19.66	51.71	89.0	16.4
3'	0.48	13.47	5.26	11.45	49.72		
4	0.44	14.57	4.06	22.67	61.01	87.8	15.9
4'	0.40	12.98	3.19	15.91	60.23		
5	0.73	3.46	1.82	5.83	26.25	88.5	10.9
5'	0.67	3.21	1.85	4.45	26.78		
6	0.49	8.58	7.84	8.90	38.20	87.7	17.7
6'	0.45	8.42	6.37	6.52	37.59		
7	0.69	8.20	7.99	6.45	28.23	87.3	14.8
7'	0.58	7.89	7.03	5.31	29.56		
8	0.53	5.36	5.84	5.18	30.02	88.2	16.7
8'	0.47	5.21	4.58	4.09	30.69		
9	0.57	4.50	4.25	2.75	54.66	88.8	14.6
9'	0.52	4.38	3.31	2.58	54.02		
10	0.52	3.87	3.37	3.01	48.51	89.2	12.7
10'	0.50	3.82	2.88	2.94	49.22		

' = lavada

Las concentraciones de los metales estudiados en las muestras no lavadas se encuentran dentro de los intervalos normales, con la excepción del plomo.

Para el cadmio, se observa un intervalo de concentración de 0.44-0.73 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Según KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) el intervalo normal en las partes aéreas de diversas especies vegetales se sitúa entre 0.05-0.2 $\mu\text{g.g}^{-1}$, por lo que algunas muestras

presentan contenidos superiores a los normales. Sin embargo, BARCELÓ *et al.* (1992) amplían este rango hasta $0.7 \mu\text{g.g}^{-1}$, límite por encima del cual no se han registrado concentraciones de cadmio en las muestras analizadas. Sus contenidos son superiores a los alcanzados por WARD *et al.* (1977) al analizar pastos de Nueva Zelanda ($< 0.2 \mu\text{g.g}^{-1}$) y similares a los señalados por MORENO *et al.* (1992) que analizan diversas especies vegetales obteniendo valores para el cadmio que oscilan entre 0.07 y $0.44 \mu\text{g.g}^{-1}$. SÁNCHEZ *et al.* (1994) determinan el contenido de este metal en muestras de hierba y hojas de jardines de la ciudad de Salamanca, presentando niveles muy superiores: $0.35\text{-}3.06 \mu\text{g.g}^{-1}$.

Los valores obtenidos para el cobre se encuentran en el rango de $3.46\text{-}14.57 \mu\text{g.g}^{-1}$. Contenidos similares a los recogidos por MORENO *et al.* (1992) en muestras de vegetación procedentes de zonas afectadas por distintos focos contaminantes ($2.5\text{-}24.4 \mu\text{g.g}^{-1}$). Estas concentraciones son consideradas normales por KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) y BARCELÓ *et al.* (1992), quienes dan como intervalo normal $5\text{-}20 \mu\text{g.g}^{-1}$. Valores superiores a $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ son excesivos o tóxicos para las plantas. WARD (1990b) encuentra contenidos elevados de cobre al analizar muestras de hierba recogidas en las proximidades de varias autovías de gran intensidad de tráfico ($22\text{-}97 \mu\text{g.g}^{-1}$).

KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) establecen $0.1\text{-}5 \mu\text{g.g}^{-1}$ como el rango de concentraciones normales en las partes aéreas de diversas plantas para el níquel, que al compararlo con los resultados obtenidos para este metal se observan algunas muestras con contenidos algo superiores ($1.82\text{-}7.99 \mu\text{g.g}^{-1}$). Sin embargo, no se pueden considerar como concentraciones tóxicas para la planta, ya que se encuentran por debajo del intervalo tóxico: $10\text{-}100 \mu\text{g.g}^{-1}$. Los contenidos obtenidos son inferiores a los señalados por WARD (1990b) para muestras afectadas por una gran circulación automovilística ($10\text{-}24 \mu\text{g.g}^{-1}$), pero son superiores a los alcanzados por ALEGRÍA *et al.* (1991) en diversas especies vegetales ($< 1 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Para el plomo se alcanzan valores comprendidos entre 2.75 y $44.06 \mu\text{g.g}^{-1}$, siendo el intervalo normal $5\text{-}10 \mu\text{g.g}^{-1}$ y el rango de concentraciones tóxicas o excesivas de $30\text{-}300 \mu\text{g.g}^{-1}$ (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992). Por lo que algunas muestras presentan valores tóxicos para las plantas. Estos resultados son análogos a los obtenidos por SÁNCHEZ *et al.* (1994) en muestras de hierba ($1\text{-}11 \mu\text{g.g}^{-1}$) y hojas de arbustos ($4\text{-}53 \mu\text{g.g}^{-1}$) de jardines de Salamanca. GZYL (1990) también encuentra contenidos similares de plomo en vegetales (lavados) de una región industrial ($1\text{-}49$

$\mu\text{g.g}^{-1}$). NEBRED *et al.* (1982) obtienen contenidos de plomo en muestras próximas a varias vías de circulación del orden de 40 a 175 $\mu\text{g.g}^{-1}$, y a 80 m de las mismas las concentraciones disminuyen a 14-35 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Niveles muy superiores son indicados por WARD (1990a) para vegetación próxima a autopistas de gran intensidad de tráfico ($\sim 500 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Por último, para el caso del zinc los resultados obtenidos están comprendidos entre 26.25 y 61.01 $\mu\text{g.g}^{-1}$, valores situados en el rango normal de 25-150 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992). Estos resultados están en concordancia con los alcanzados por MORENO *et al.* (1992) para distintas especies vegetales (10-82 $\mu\text{g.g}^{-1}$). HO *et al.* (1988) analizan muestras de hierba próximas a vías de distinta intensidad de tráfico en la ciudad de Hong Kong, obteniendo contenidos de zinc entre 43 y 276 $\mu\text{g.g}^{-1}$, niveles superiores a los encontrados en Estados Unidos (32-85 $\mu\text{g.g}^{-1}$) por LAGERWERFF *et al.* (1970) y en Bélgica (37-114 $\mu\text{g.g}^{-1}$) por ALBASEL *et al.* (1985).

En las Figuras 2, 3 y 4 se representan los contenidos metálicos para las muestras lavadas y sin lavar.

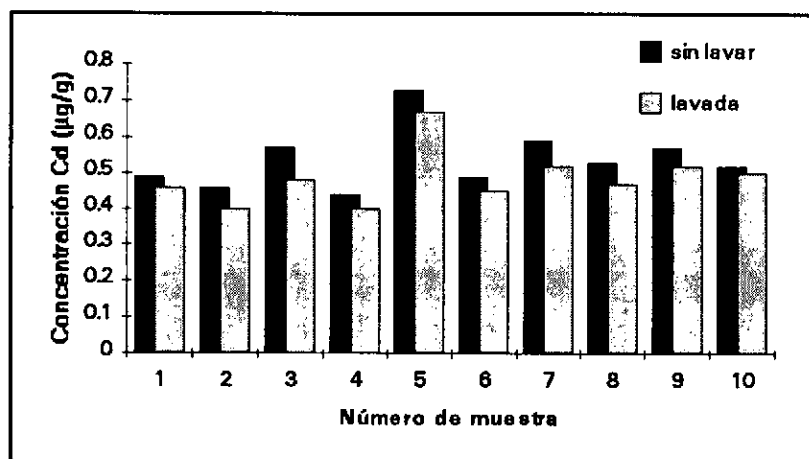


FIGURA 2.- Contenido de Cd en las muestras analizadas ($\mu\text{g.g}^{-1}$, materia seca)

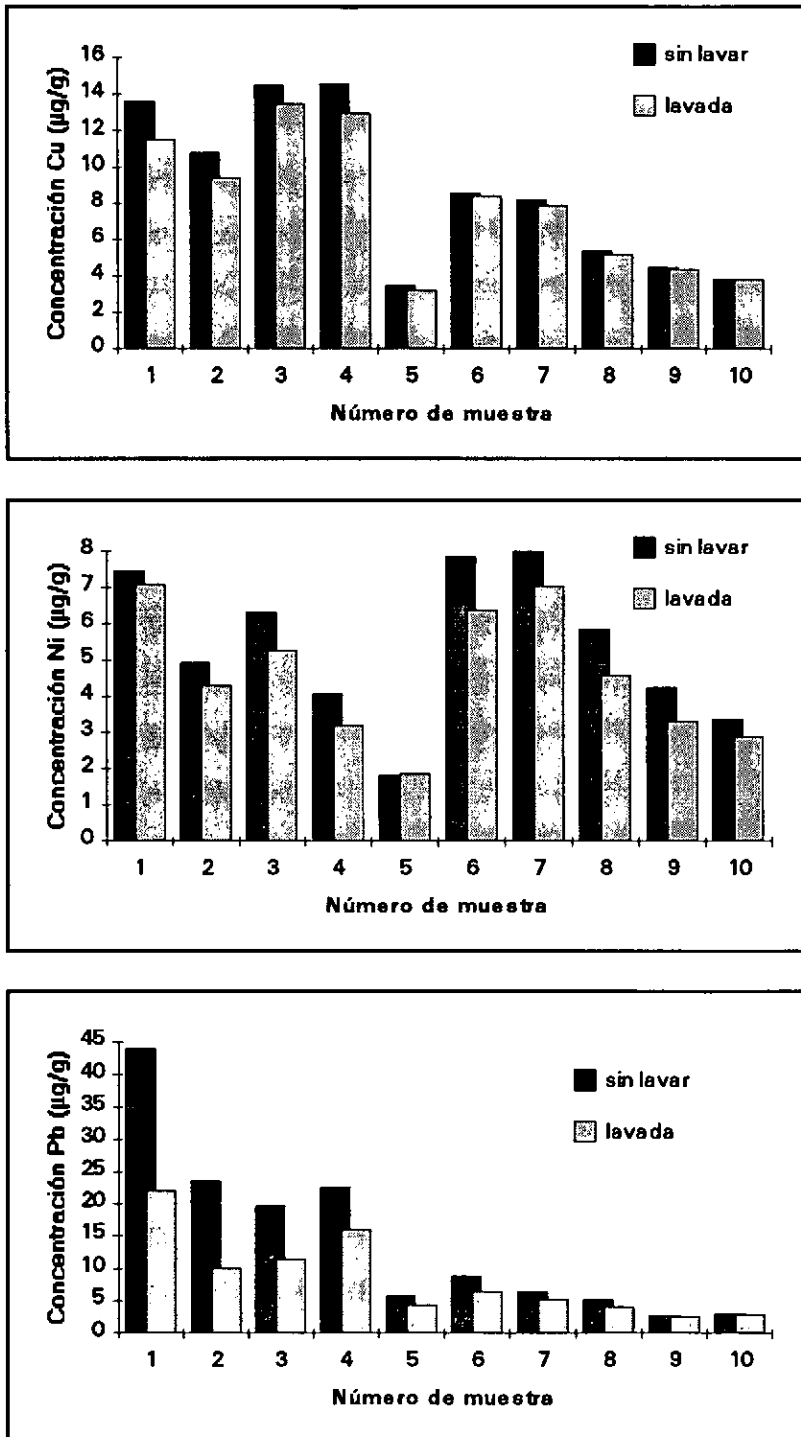


FIGURA 3.- Contenidos de Cu, Ni y Pb en las muestras analizadas ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, materia seca)

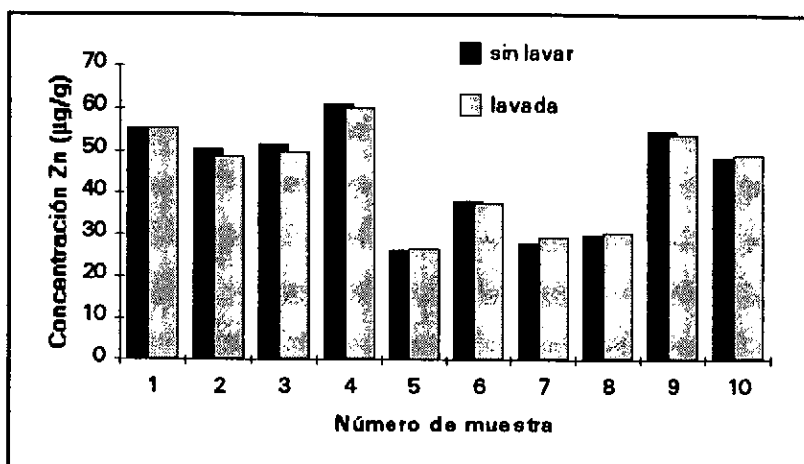


FIGURA 4.- Contenido de Zn en las muestras analizadas ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, materia seca)

En la figura del cadmio se observa que las muestras presentan prácticamente los mismos contenidos de este elemento, salvo la número 5 que alcanza el mayor valor. Esta muestra se encuentra situada dentro del casco urbano, pudiendo verse afectada más directamente por otras fuentes contaminantes, como las calefacciones, quema de basuras, etc.; aunque la principal fuente de contaminación de los suelos y vegetación por cadmio son los fertilizantes fosfatados (BERGBÄCK *et al.*, 1994).

Comparando los resultados para las muestras sin lavar con los obtenidos para las muestras lavadas, se consigue una reducción del contenido de cadmio del 15% en las zonas más afectadas por la circulación automovilística, con respecto a un 8% alcanzado en las otras zonas. En general, se puede considerar baja la eliminación del cadmio por el lavado, resultado que está en concordancia con lo indicado por MORENO *et al.* (1992). Estos autores consideran fundamental la deposición superficial del cadmio y la adsorción posterior a este aporte que se produce en las hojas de las plantas. ALLOWAY (1990) también señala que la absorción foliar del cadmio es una importante ruta de entrada de este contaminante atmosférico en la cadena alimenticia.

Para el cobre se aprecia que los puntos situados en zonas de poca o moderada influencia del tráfico rodado presentan los niveles más bajos ($5\text{--}8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) al igual que una menor diferencia entre la concentración de cobre en las fracciones lavadas y sin lavar. Los contenidos mayores son registrados en los puntos más afectados por la circulación automovilística. NEBREDÁ *et al.* (1982) encuentran una

relación directa entre la concentración de cobre en muestras de vegetación y su proximidad a las vías de circulación e intensidad de tráfico. Asimismo, en las muestras situadas en estos puntos (Avda. Alfonso Molina) se alcanza una reducción del 10-15% del cobre al someterlas a un proceso de lavado. Este porcentaje es inferior al obtenido por BEAVINGTON (1975b), casi del 30%, pero este autor estudia una zona muy afectada por la contaminación industrial. Sin embargo, KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) señalan que el cobre penetra a través de las hojas fácilmente, lo que se traduce en que sólo una pequeña fracción se puede eliminar con el lavado.

Las muestras presentan una concentración de níquel entre 2 y 8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, no observándose una clara relación con su localización. En general, se alcanza una reducción con el lavado del 15%. NEBREDÁ *et al.* (1982) obtienen resultados análogos al analizar muestras de hierba en seis zonas con distintas intensidades de tráfico, no encontrando diferencias significativas entre los contenidos de níquel de muestras tomadas en la misma zona pero a distintas distancias de la vía, salvo algún caso particular. Sin embargo, WARD (1990b) aprecia una relación directa de la concentración de este metal con la intensidad de la circulación automovilística, pero estudia zonas con un elevado tráfico.

El plomo es el elemento que más claramente se relaciona con el tráfico rodado como fuente de contaminación. Se observan dos grupos de muestras en función de su contenido de plomo. De la 1 a 4, situadas en la Avda. de Alfonso Molina, tienen concentraciones entre 20 y 45 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, destacando la número 1 con el valor más alto, que ha sido tomada en la confluencia de una calle con la avenida. El resto de las muestras tienen contenidos $< 10 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Los puntos menos afectados por esta fuente de contaminación registran los valores más bajos ($\sim 2.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Estos resultados son análogos a los obtenidos por MCLEAN *et al.* (1977), quienes encuentran un contenido de plomo de 50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en el borde de una autovía y de 10 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a 100 m de la misma. Valores más altos son indicados por WARD (1990a) al estudiar el plomo presente en muestras de hierba recogida cerca de una autopista antes de su apertura (8 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) y dos años después de abierta (500 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

Diversos autores han demostrado la disminución de la concentración de plomo en muestras de vegetación próxima a vías de circulación a medida que aumenta la distancia al foco emisor y descende la intensidad de tráfico en las mismas (WHEELER *et al.*, 1979; JONES *et al.*, 1991; GRATANI *et al.*, 1992).

También se observa que la reducción del contenido de plomo al someter las muestras a un proceso de lavado es la mayor en comparación con los demás metales. En las muestras 1-4 esta disminución es del 30 al 60%, en concordancia con los datos presentados por TUMI *et al.* (1990) del 30-60% y por WARD (1990a) del 30-40%. Para las muestras 5 y 6 es del 15%, para la 7 y 8 del 15% y del 3% para la 9 y 10. Se aprecia claramente que a medida que las muestras están menos afectadas por la circulación automovilística la deposición superficial del plomo en sus partes aéreas disminuye.

ALLOWAY (1990) indica que las partículas de plomo no penetran la cutícula de las plantas superiores, aunque tienden a adherirse a la superficie de las hojas. Algunas briofitas sí pueden absorberlo a través de sus cutículas. MORENO *et al.* (1992) señalan que se produce una escasa absorción foliar de este elemento, quedando susceptible al lavado. El plomo presenta una acumulación predominante en las raíces (JONES *et al.*, 1991). Sin embargo, varios estudios señalan la importancia de la contribución de la deposición foliar del plomo atmosférico al contenido total del mismo en la planta, produciéndose la translocación del metal desde las hojas hasta las demás partes de la planta (HARRISON *et al.*, 1989a, 1989b).

El contenido de zinc en los puntos situados en la Avda. de Alfonso Molina (1-4) es el más alto y a su vez análogo a los encontrados en las muestras 9 y 10 ($50-60 \mu\text{g.g}^{-1}$). Las demás muestras tienen niveles algo inferiores ($25-30 \mu\text{g.g}^{-1}$). WARD *et al.* (1977) al estudiar diferentes metales en muestras de vegetación, no determinan el zinc dada su elevado contenido natural en las muestras y no poder apreciar el aporte debido al tráfico rodado. Sin embargo, NEBREDÁ *et al.* (1982) obtienen contenidos elevados de zinc y lo relacionan con la intensidad de tráfico, aunque en algunas zonas no aparecen diferencias con la distancia a las vías de circulación. NASRULLAH *et al.* (1994) no encuentran diferencias significativas entre el contenido de zinc en hojas de árboles situados en el borde de una autopista y a 30 m.

Al comparar los resultados obtenidos para el zinc en las fracciones lavadas y sin lavar se observa que en algunas muestras se consigue una reducción del 3% al lavarlas, mientras que en otras se aprecia un ligero aumento de su concentración al lavarlas. Este leve incremento puede ser debido a una contaminación de las muestras con el agua de grifo o durante su manipulación y tratamiento. BEAVINGTON (1975b) alcanza una disminución del 7% y KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) señalan que se produce una reducción mínima del zinc con el lavado, debido a la gran penetración de este

metal a través de la absorción foliar.

2.2.- SUELOS

2.2.1.- ZONA SELECCIONADA

Se pretende estudiar la influencia de la circulación automovilística en el contenido de plomo de los suelos situados en el borde de las vías de circulación.

Para ello, se seleccionan dos zonas de muestreo:

- *Avda. Alfonso Molina*: presenta una elevada intensidad de tráfico rodado (~74.000 vpd) por ser una de las principales vías de acceso a la ciudad de La Coruña (Zona A).

- *Autovía Pocomaco-Avda. Alfonso Molina*: que se encuentra en fase de construcción. Su elección se basa en considerar mínima la influencia directa de los vehículos a motor en los suelos de esta zona (Zona B).

El muestreo se llevó a cabo en el mes de septiembre de 1991. En todos los casos, se toma la parte superficial del suelo (0-5 cm), lo más próximos posibles al borde de la vía, y a ambos lados de la misma. En cada punto de muestreo se recogen varias submuestras en una parcela de aproximadamente 0.5 m², las cuales se mezclan y se obtiene una muestra compuesta.

Los puntos de muestreo se distribuyen de la siguiente manera:

► **Zona A**: se establecen 14 puntos de muestreo a lo largo de la avenida, 7 de ellos a un lado de la misma y los otros 7 en el otro margen de la vía, aproximadamente simétricos unos de otros. Puntos nº 1-14.

► **Zona B**: se eligen 12 puntos de muestreo a todo lo largo de la autovía en construcción, repartidos paralelamente a ambos lados de la misma. Puntos nº 1'-12'.

En la Figura 5 se muestran las zonas y puntos de muestreo.

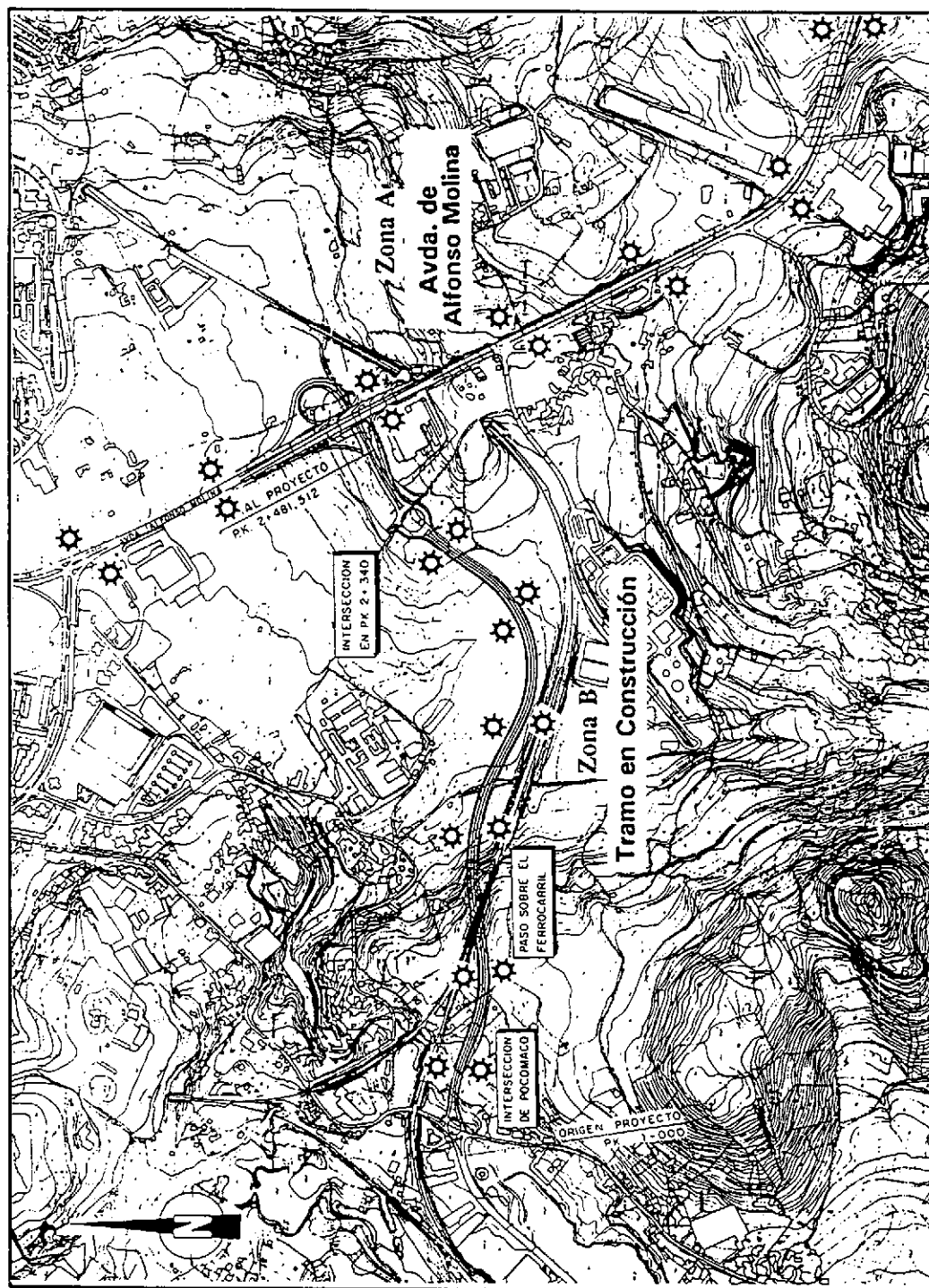


FIGURA 5.- Localización de las zonas y puntos de muestreo.
Muestras de suelo

2.2.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras se someten al método de extracción de plomo seleccionado en el apartado 4.1.2 del capítulo III; reservándose una fracción para la determinación de su humedad, pH y materia orgánica, tal como se explica en el apartado 3.2 del mismo capítulo.

Se analizan por duplicado, y en la Tabla II se recogen los resultados medios obtenidos.

TABLA II.- Resultados obtenidos para las muestras analizadas

Muestra	Concentración Pb $\mu\text{g.g}^{-1}$	pH	% Humedad
ZONA A			
1	293.2	7.6	4.6
2	892.1	7.7	3.1
3	1077	8.4	2.3
4	320.9	6.4	1.6
5	771.4	7.8	2.7
6	919.0	8.2	2.9
7	1554	8.3	1.6
8	1236	8.2	2.8
9	1669	8.6	2.5
10	264.5	8.4	5.9
11	323.8	8.5	4.3
12	842.6	8.6	2.5
13	1315	7.3	1.8
14	413.3	7.5	3.0
ZONA B			
1'	62.35	8.7	0.5
2'	55.12	7.9	0.3
3'	51.78	8.6	0.9
4'	54.49	8.5	0.6
5'	60.13	8.6	0.5
6'	46.05	8.5	0.7
7'	54.57	8.7	1.1
8'	58.72	8.2	0.5
9'	48.30	8.0	0.3
10'	67.06	8.3	0.8
11'	65.11	8.2	0.7
12'	74.82	8.4	0.7

Se observa una clara diferenciación de las zonas estudiadas en función de la concentración de plomo.

En la Zona B el rango de concentraciones para el plomo es de 46.05-74.82 $\mu\text{g.g}^{-1}$. KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) consideran 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$ como la concentración natural de plomo en los suelos en general. Sin embargo, existen diferencias importantes al considerar distintas regiones o países, ya que el contenido natural de plomo en el suelo es inherente al material original del mismo, por lo que en algunos casos se establece como límite superior del contenido normal del plomo en suelos en 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

La contaminación por plomo está ampliamente extendida, por lo que muchos suelos se ven enriquecidos con este metal, especialmente en el horizonte superficial. No obstante, se puede considerar que esta zona presenta contenidos normales de plomo.

Contenidos similares son encontrados por SÁNCHEZ *et al.* (1994) en suelos de jardines de la ciudad de Salamanca (20-90 $\mu\text{g.g}^{-1}$). WARD (1990a) obtiene niveles algo inferiores al analizar muestras de suelo próximas a una autopista antes de su apertura (20 $\mu\text{g.g}^{-1}$), al igual que KABATA-PENDIAS *et al.* (1991) en suelos de Polonia (18 $\mu\text{g.g}^{-1}$). HOLMGREN *et al.* (1993) señalan el intervalo de 10-20 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb en suelos agrícolas de Estados Unidos. GARCÍA *et al.* (1994) obtienen 70 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb en suelos próximos a una vía de poco circulación automovilística.

FRANCEK (1992) encuentra unos niveles medios de Pb en suelos de una pequeña ciudad de Michigan comprendidos entre 100 y 200 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Para la Zona A, o de elevada intensidad de tráfico, se obtienen contenidos muy variables de plomo, que van de 300 a 1700 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Esta variabilidad dentro de la misma zona, bajo la influencia de las mismas fuentes de contaminación, es debida fundamentalmente a las diferencias particulares entre los puntos de muestreo: inclinación del terreno, escorrentías, etc.; lo que produce un lavado natural o arrastre de las partículas de plomo depositadas en los suelos próximos a la vía, de distinta manera en cada punto.

Los niveles encontrados en esta zona son muy superiores al señalado como natural, considerando que el contenido natural de estos suelos se ha enriquecido como consecuencia de la contaminación por plomo, fundamentalmente originada por el

tráfico rodado.

Contenidos similares son obtenidos por WARD *et al.* (1977) al analizar muestras de suelos afectadas por distintas intensidades de tráfico (700 y 2000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). PIRON-FRENET *et al.* (1994) alcanzan niveles de 600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ en suelos próximos a una autopista de 25.000 vpd. Niveles muy inferiores son obtenidos por GARCÍA *et al.* (1994) en una autopista de 20.000 vpd (170 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).

HO *et al.* (1988) analizan los suelos próximos a las principales vías de circulación de Hong Kong, obteniendo concentraciones de plomo comprendidas en el intervalo 50-2200 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Niveles extremadamente altos de plomo, ~ 6000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, han sido encontrados por GARCÍA *et al.* (1981) y HARRISON *et al.* (1981) en puntos individuales cercanos a autovías.

ALEGRÍA *et al.* (1991) estudian zonas afectadas por distintas fuentes de contaminación, sorprendiendo los valores reportados para el plomo en una zona de gran intensidad de tráfico, 20-50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. GZYL (1990) estudia suelos de distintas zonas de Polonia, encontrando un intervalo de concentración de 17-1600 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

En la Figura 6 se representan gráficamente los contenidos de plomo en las muestras analizadas.

Tal como se ha señalado, está ampliamente demostrado que la principal fuente de contaminación por plomo es el tráfico rodado. Esto se corrobora al comparar las niveles de plomo en los suelos de las zonas consideradas en el presente estudio, cuya diferencia fundamental es la presencia o ausencia de tráfico rodado.

En los resultados obtenidos para la Zona A se aprecia que no existe una dirección preferente del viento, ya que al comparar los datos a ambos lados de la avenida, no se observa que uno de ellos presente valores mayores o menores que el otro.

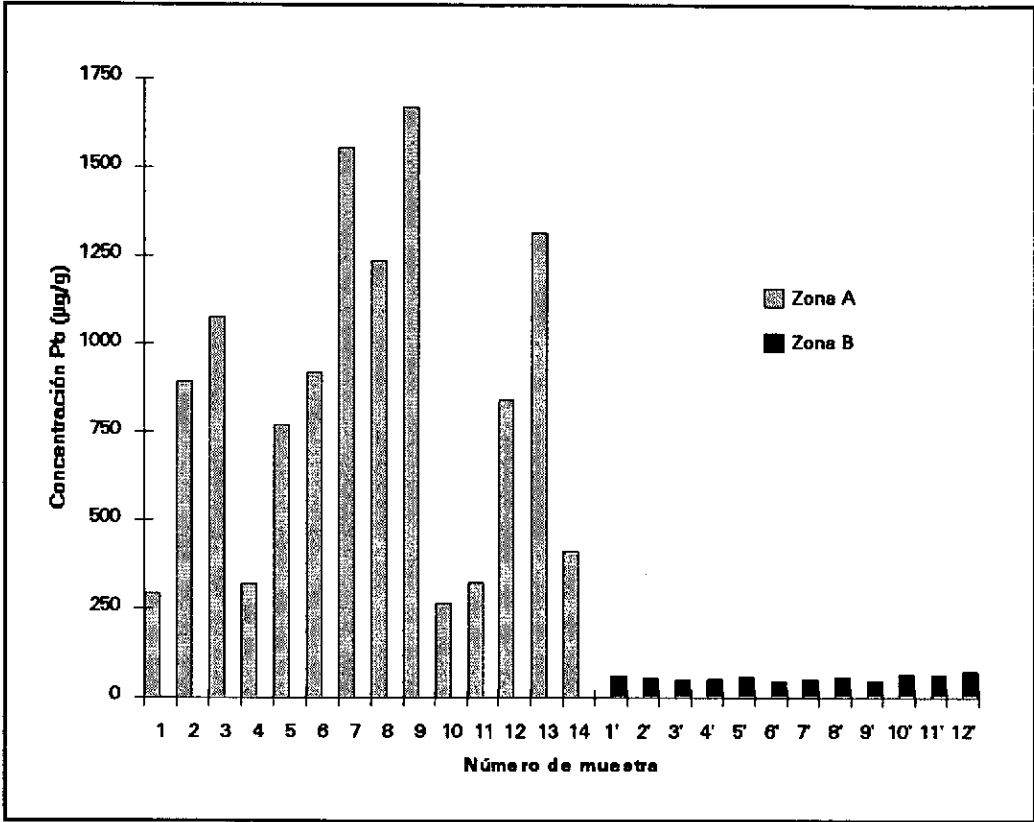


FIGURA 6.- Contenido de plomo en las muestras analizadas

3.- APLICACION DE LOS METODOS POR SONICACION

3.1.- VEGETACION Y SUELOS

En el presente apartado se estudia el contenido de Cd, Co, Cu, Mn y Pb en muestras de *Lactuca sativa* L. (lechuga) y sus suelos de cultivo.

3.1.1.- ZONA SELECCIONADA

Se seleccionan tres zonas diferenciadas por su distinto grado de exposición a la posible contaminación metálica por el tráfico rodado.

En todas ellas se recogen muestras de lechugas y sus correspondientes suelos de cultivo. KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) indican que la principal fuente de elementos metálicos en las plantas es el medio en el que se desarrollan, es decir, las soluciones nutritivas o suelos. Ya que, normalmente la raíz es el órgano prioritario de entrada y acumulación. Existen muy diversos factores que influyen y determinan esta absorción, la cual puede ser *pasiva (no metabólica)* y *activa (metabólica)*. La ingesta pasiva es la difusión de los iones de la solución externa a la raíz, mientras que la activa requiere una energía metabólica y tiene lugar contra un gradiente químico.

En adición a la absorción radicular, las plantas pueden asimilar cantidades significativas de algunos elementos a través de la absorción foliar, tal como se ha señalado en el apartado 2.1 del presente capítulo. En este estudio las muestras de lechuga se someten a un proceso de lavado antes de su análisis, para reproducir las condiciones en que van a ser ingeridas por el hombre; no considerando necesario o útil analizarlas sin lavarlas previamente.

Las zonas y puntos de muestreo se distribuyen de la siguiente manera, de menor a mayor influencia del tráfico automovilístico:

- **Zona A:** zona extensa de cultivo destinada a la comercialización del producto. Está situada próxima a Betanzos, a 30 Km de La Coruña, y aislada de las vías de circulación. La estrategia de muestreo seguida se establece en función de la dimensión del cultivo, el cual se divide en seis cuadrículas de

aproximadamente 7 m². En cada cuadrícula se recogen varias muestras de lechugas y sus suelos de cultivo, las cuales se mezclan para obtener una única muestra compuesta de lechuga y de suelo por cuadrícula.

En total, se recogen seis muestras de lechugas y seis de suelo en esta zona. Muestras L1-L6 y S1-S6.

► **Zona B:** pequeña parcela de cultivo particular, situada a 20 m de una carretera local de tránsito medio de vehículos, carretera de Feáns. Se divide en tres cuadrículas de 3 m², realizando el muestreo de la misma manera que en la zona A. Se recogen tres muestras de lechugas y tres de suelos (L7-L9 y S7-S9).

► **Zona C:** se seleccionan tres parcelas pequeñas de cultivo, destinadas al consumo particular, y situadas a una distancia de 5 a 20 m de la carretera nacional N-550 (La Coruña-Santiago). Esta vía registra una intensidad de tráfico entre 10.000 y 15.000 vpd. En cada parcela se toma una muestra compuesta de lechuga y una de suelo. En total, se recogen en esta zona tres muestras de suelo y tres de lechugas (L10-L12 y S10-S12).

En la Figura 7 se presentan las zonas de muestreo.

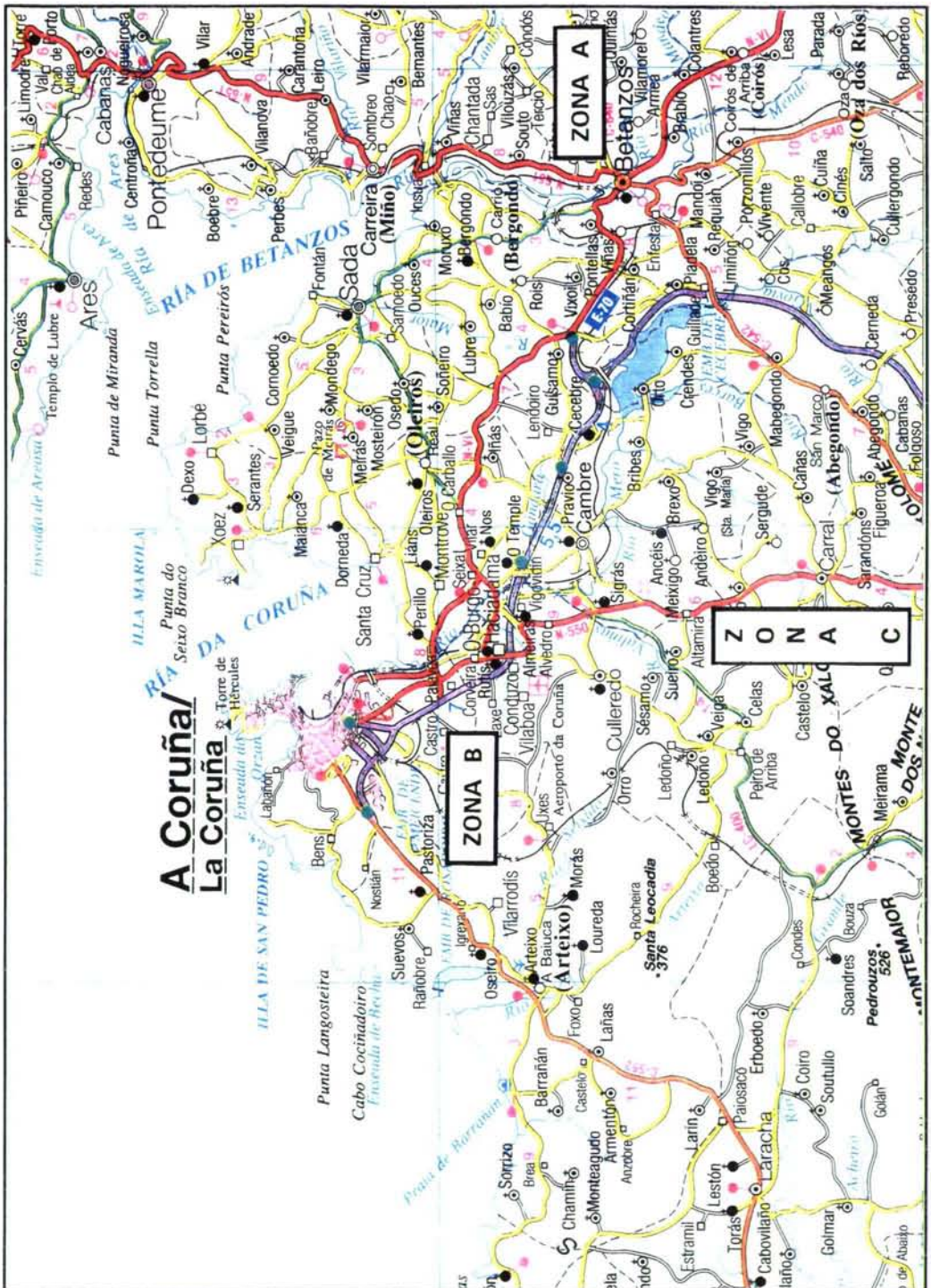


FIGURA 7.- Localización de las zonas de muestreo. Muestras de *Lactuca sativa* L. y sus suelos de cultivo

3.1.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras se someten al método de digestión establecido en el apartado 4.2 del capítulo III, y se determina su contenido de Cd, Co, Cu, Mn y Pb.

En la Tabla III se recogen los resultados obtenidos para las muestras de lechugas.

TABLA III.- Resultados obtenidos para las muestras de lechuga (*Lactuca sativa* L.)

Muestras		Concentración en $\mu\text{g.g}^{-1}$					%Humedad	% CMT
		Cd	Co	Cu	Mn	Pb		
Z o n a	L1	0.86	5.08	8.74	162.7	3.40	86.4	30.8
	L2	1.13	5.43	8.59	187.8	4.91	77.6	30.6
	L3	0.90	4.44	7.27	216.2	3.33	81.7	28.6
	L4	0.83	4.76	7.38	174.3	3.52	79.4	29.6
	L5	0.93	5.23	7.18	192.3	4.35	88.4	25.7
A	L6	0.87	4.96	7.66	201.2	3.78	85.9	27.4
Z o n a	L7	0.68	3.29	7.38	165.5	7.46	81.7	18.6
	L8	0.64	2.99	9.24	184.4	6.59	84.5	23.9
	L9	0.48	3.90	8.01	154.7	6.04	87.3	19.0
B								
Z o n a	L10	0.75	3.85	9.74	92.67	10.39	84.9	20.6
	L11	0.78	3.99	8.93	141.0	8.82	88.0	19.4
	L12	0.36	2.74	12.02	83.62	8.93	79.7	19.7
C								

%CMT = % Contenido mineral total

El cadmio está presente en las muestras estudiadas en el intervalo de concentración de $0.48\text{--}1.13 \mu\text{g.g}^{-1}$. Las muestras de la zona A son las que presentan los niveles más altos, excediendo ligeramente el rango normal establecido por BARCELÓ *et al.* (1992) de $0.05\text{--}0.7 \mu\text{g.g}^{-1}$, pero sin llegar al rango de concentraciones consideradas tóxicas para la planta, $5\text{--}30 \mu\text{g.g}^{-1}$. Niveles más bajos son alcanzados por ALEGRÍA *et al.* (1991) en lechugas cultivadas en zonas expuestas a la contaminación industrial y urbana ($0.08\text{--}0.4 \mu\text{g.g}^{-1}$). TAHVONEN *et al.* (1991) analizan muestras de lechugas procedentes de diferentes mercados de Finlandia obteniendo un valor medio de $0.4 \mu\text{g.g}^{-1}$, y WIERSMA *et al.* (1986) en lechugas de diferentes zonas de Holanda encuentran $0.05\text{--}0.9 \mu\text{g.g}^{-1}$.

El cadmio es un elemento fácilmente absorbido por las plantas y ocasiona en ellas numerosos síntomas de toxicidad, con el grave riesgo de su entrada en la cadena trófica (GÁRATE *et al.*, 1992).

La amplitud de los riesgos para la salud debidos al cadmio presente en los alimentos no se conocen aún completamente. La ingesta diaria tolerable provisional recomendada por la FAO/OMS para adultos es de $0.96\text{--}1.2\text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ (REILLY, 1991). GEIGER *et al.* (1993) señalan que $0.5\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ no son tóxicos para las plantas, pero se debe considerar como un contenido crítico cuando estas plantas se emplean como alimento.

Para el cobalto, los valores encontrados están comprendidos en el intervalo $2.74\text{--}5.43\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$. Niveles que se pueden considerar altos al compararlos con las concentraciones normales señaladas por KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) de $0.02\text{--}0.1\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$. Estos mismos autores establecen como intervalo de concentración tóxica o excesiva $15\text{--}50\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, mientras que para MCNICHOL *et al.* (1985) es de $4\text{--}40\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$. KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) indican que la habilidad de las plantas para absorber el cobalto varía considerablemente entre especies, siendo conocido que las legumbres acumulan más cobalto que los pastos. El contenido de cobalto en alimentos abarca un rango amplio de concentraciones, de 8 a $100\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$. Se ha estimado la ingesta diaria total de cobalto para un adulto en $13\text{ }\mu\text{g}$, de los cuales $3.6\text{ }\mu\text{g}$ son aportados por los vegetales (REILLY, 1991).

Las concentraciones mínima y máxima alcanzadas para el cobre son 7.18 y $12.02\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente; ambas comprendidas en el intervalo normal de $5\text{--}30\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$. Se observa una variabilidad muy pequeña entre las muestras. GEIGER *et al.* (1993) alcanzan una media de $28\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ en muestras de lechugas. El cobre es un micronutriente esencial para las plantas. Contenidos inferiores a $2\text{--}5\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ se consideran deficientes pudiendo alterar el metabolismo de la planta, mientras que niveles de $20\text{--}100\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ son tóxicos (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992). La OMS estima los requerimientos de cobre en la ingesta diaria de un adulto en $30\text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$, $40\text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ para los niños y $80\text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ para los bebés (REILLY, 1991).

Niveles muy variables son obtenidos para el manganeso en las distintas zonas estudiadas, desde 84 a $216\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$; pero todos ellos se pueden considerar como contenidos normales ($30\text{--}300\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$). El manganeso es un elemento que parece ser absorbido fácilmente por las plantas, pero esta absorción está regida fundamentalmente

por las propiedades del suelo. En las plantas se puede producir su deficiencia o toxicidad. La deficiencia se manifiesta cuando su concentración es inferior a 10 - 30 $\mu\text{g.g}^{-1}$, y para valores de 400-1000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ resulta tóxico (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992). Resultados algo inferiores son obtenidos por HO *et al.* (1988) en muestras de hierba (22-174 $\mu\text{g.g}^{-1}$). WARD *et al.* (1994) estudia muestras de lechugas cultivadas en zonas no contaminadas y en zonas próximas a una autopista, alcanzando los siguientes resultados: 70 y 147 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente. Este elemento es esencial para el hombre y otros animales, aunque concentraciones anormalmente elevadas son tóxicas.

Para el plomo se obtienen concentraciones entre 3.33 y 10.39 $\mu\text{g.g}^{-1}$, considerándolos niveles normales según el rango establecido por KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) de 5-10 $\mu\text{g.g}^{-1}$ o el considerado por ALLOWAY (1990) de 0.2-20 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Para estos mismos autores contenidos entre 30 y 300 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de Pb son excesivos o tóxicos para las plantas. WIERSMA *et al.* (1986) alcanzan niveles similares en muestras de lechugas de Holanda (0.1-11 $\mu\text{g.g}^{-1}$), mientras que TAHVONEN *et al.* (1991) obtienen valores muy inferiores (0.03-0.1 $\mu\text{g.g}^{-1}$). WARD *et al.* (1994) obtienen una media de 0.7 $\mu\text{g.g}^{-1}$ de plomo en lechugas "no contaminadas" y 9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en lechugas cultivadas en zonas próximas a una autopista.

El plomo es el elemento menos biodisponible para las plantas, pero es el acumulado en mayor extensión en las raíces. KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) señalan que la mayor bioacumulación de plomo generalmente se produce en vegetales muy frondosos (principalmente lechugas) que están expuestos a las dos fuentes del plomo en las plantas: suelo y aire.

Concentraciones elevadas de plomo en alimentos pueden tener serias consecuencias en la salud del hombre. La OMS ha establecido como ingesta semanal tolerable potencial de plomo para un adulto en 3 mg ó 430 $\mu\text{g.día}^{-1}$ (REILLY, 1991). Hoy en día se pretende reducir la ingestión diaria de plomo procedente de todas las fuentes (aire, agua y alimentos) a menos de 100 $\mu\text{g.día}^{-1}$ en niños de 1 a 5 años (MUNRO *et al.*, 1986).

Los resultados obtenidos para las muestras de suelos de cultivo se recogen en la Tabla IV.

TABLA IV.- Resultados obtenidos para las muestras de suelos de cultivo

Muestras		Concentración en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$					% H	%MO	pH
		Cd	Co	Cu	Mn	Pb			
Z o n a A	S1	0.48	14.36	36.89	604.3	14.52	3.6	6.6	7.9
	S2	0.52	17.51	40.26	637.7	15.47	6.7	6.6	8.1
	S3	0.45	14.42	39.45	576.2	14.28	5.9	6.7	7.6
	S4	0.38	17.01	41.02	561.9	13.15	2.9	6.4	7.7
	S5	0.51	16.53	38.62	623.5	14.62	2.5	5.3	8.0
	S6	0.43	15.20	38.77	587.0	15.04	3.4	6.2	7.8
B	S7	0.36	15.46	35.74	294.1	18.54	5.7	6.9	5.7
	S8	0.39	13.26	37.17	300.9	20.06	6.1	6.7	5.6
	S9	0.34	14.58	40.28	316.8	17.98	6.4	6.7	6.2
C	S10	0.33	17.29	59.65	630.9	108.36	8.0	8.0	7.2
	S11	0.39	18.14	48.66	846.8	34.54	7.7	7.7	7.1
	S12	0.40	16.43	53.69	687.7	57.36	8.6	8.6	6.7

%H = % Humedad

%MO = % Materia orgánica

Los niveles encontrados para el cadmio oscilan entre 0.33 y $0.52 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, los cuales corresponden a concentraciones normales en suelos, ya que BOWEN (1979) considera como rango normal 0.01 - $2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; y como concentración crítica, por encima de la cual se puede producir toxicidad, 3 - $8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Contenidos análogos son obtenidos por GARCÍA *et al.* (1994) en suelos próximos a vías de circulación en Guipúzcoa (0.1 - $0.8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). Niveles muy superiores son encontrados por BOLUDA *et al.* (1988) en suelos agrícolas de Valencia (0.03 - $6 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$). ALLOWAY (1990) señala que el cadmio tiende a acumularse en el horizonte superficial del suelo, lo cual es un reflejo de la deposición atmosférica, aplicación de fertilizantes y su movilidad hacia las plantas.

Las muestras presentan contenidos muy similares de cobalto que varían desde 13 a $18 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Para este elemento, BOWEN (1979) establece un amplio rango normal de 0.5 - $65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, considerando como crítico el intervalo 25 - $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Resultados similares a los obtenidos en este trabajo son presentados por BOLUDA *et al.* (1988) en suelos de cultivo (7 - $25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), mientras que GRAÑA *et al.* (1991) alcanzan valores entre 3 y $87 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ al analizar suelos de cultivo de la provincia de Lugo.

Para el cobre se obtienen valores entre 36 y $60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, comprendidos en el

intervalo normal en suelos de 2-250 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Concentraciones en el rango 60-125 $\mu\text{g.g}^{-1}$ son consideradas críticas (BOWEN, 1979). Una mayor diferencia de concentraciones es encontrada por GARCÍA *et al.* (1994) en suelos próximos a distintas vías de circulación (12-90 $\mu\text{g.g}^{-1}$). WARD *et al.* (1994) encuentran 18 y 24 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en suelos no contaminados y de cultivos próximos a una autopista, respectivamente. KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) señalan que los suelos superficiales tienen gran afinidad para acumular este metal, apareciendo zonas industriales con concentraciones extremadamente altas (3500 $\mu\text{g.g}^{-1}$) al igual que zonas agrícolas (1500 $\mu\text{g.g}^{-1}$).

Se aprecia una gran variabilidad de los niveles de manganeso en los suelos de las distintas zonas de estudio, que van de 300 a 850 $\mu\text{g.g}^{-1}$. El rango de concentraciones normales para este metal es muy amplio: 20-10000 $\mu\text{g.g}^{-1}$; aunque niveles entre 1500 y 3000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ son considerados críticos (BOWEN, 1979). Niveles similares (63-648 $\mu\text{g.g}^{-1}$) han sido presentados por HO *et al.* (1988). GARCÍA *et al.* (1994) obtienen un amplio rango de concentraciones para el manganeso en suelos próximos a vías de circulación (130-1680 $\mu\text{g.g}^{-1}$). ALLOWAY (1990) señala que el manganeso presente en los suelos deriva principalmente de su material original.

Las muestras presentan contenidos de plomo desde 13 a 108 $\mu\text{g.g}^{-1}$. BOWEN (1979) establece como intervalo normal 2-300 $\mu\text{g.g}^{-1}$, y como rango crítico de concentraciones 100-400 $\mu\text{g.g}^{-1}$. KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) consideran como contenido natural de plomo en suelos 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Resultados análogos son encontrados por MORENO *et al.* (1992) en muestras de suelos de zonas expuestas a distintas fuentes de contaminación (10-180 $\mu\text{g.g}^{-1}$), por García *et al.* (1994) en suelos de autopistas (24-180 $\mu\text{g.g}^{-1}$) y por BOLUDA *et al.* (1988) en suelos de cultivo de Valencia (7-70 $\mu\text{g.g}^{-1}$). WARD *et al.* (1994) alcanzan 12 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en suelos no contaminados y 25 $\mu\text{g.g}^{-1}$ en suelos de cultivo próximos a autopistas.

Niveles muy superiores son obtenidos por HO *et al.* (1988) en suelos recogidos en el margen de carreteras de Hong Kong, 50-2215 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y por GZYL (1990) en diferentes suelos de Polonia (17-1640 $\mu\text{g.g}^{-1}$). LLOSA *et al.* (1990) estudian los suelos de tres zonas de Buenos Aires: zona no contaminada, zona industrial y zona afectada por el tráfico de vehículos; alcanzando los siguientes intervalos de concentración, 11-70 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 237-12400 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y 112-880 $\mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente.

En las Figuras 8, 9 y 10 se representan los contenidos medios de Cd, Co, Cu, Mn y Pb en las muestras de lechugas y sus suelos de cultivo por cada zona estudiada.

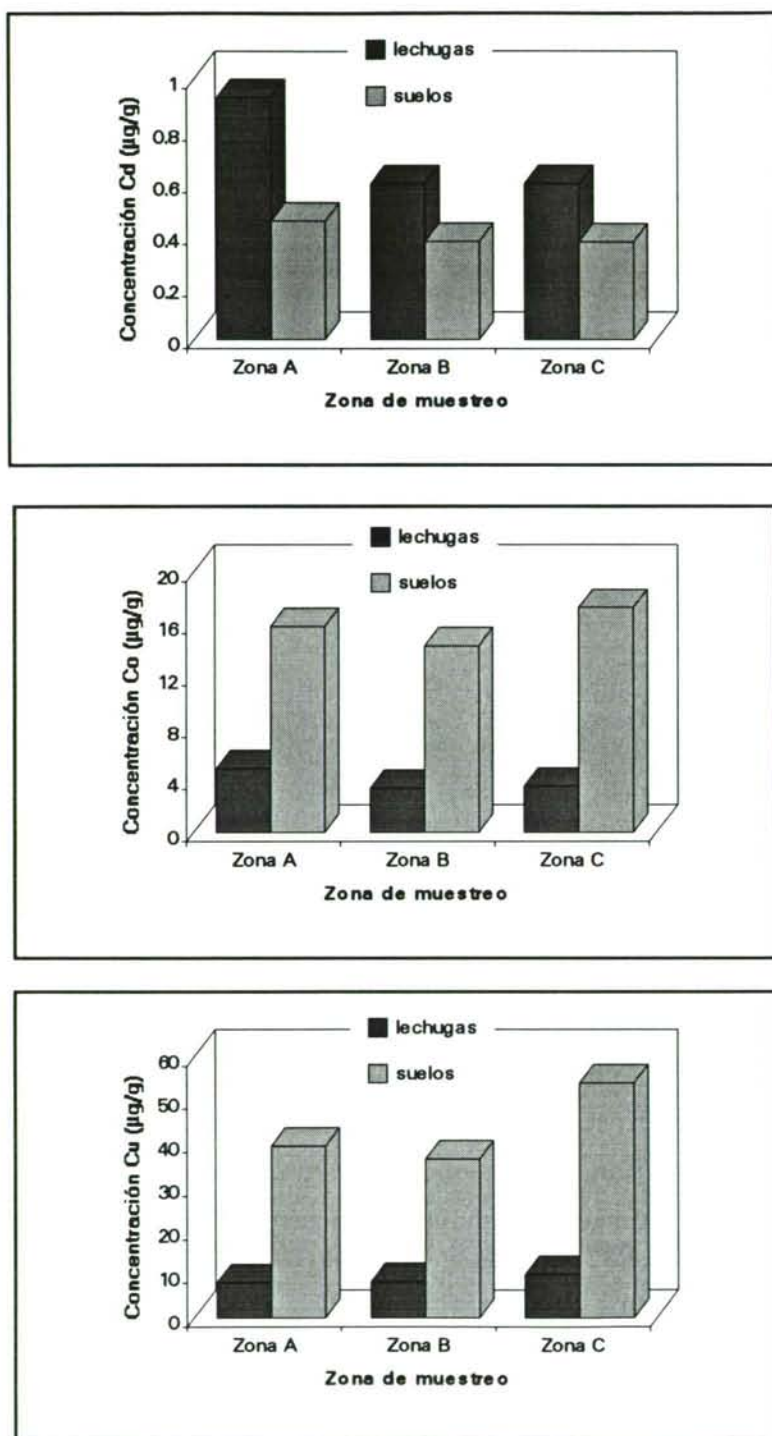


FIGURA 8.- Contenidos medios de Cd, Co y Cu en las muestras de lechuga y suelos de cultivo en las zonas estudiadas ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, materia seca)

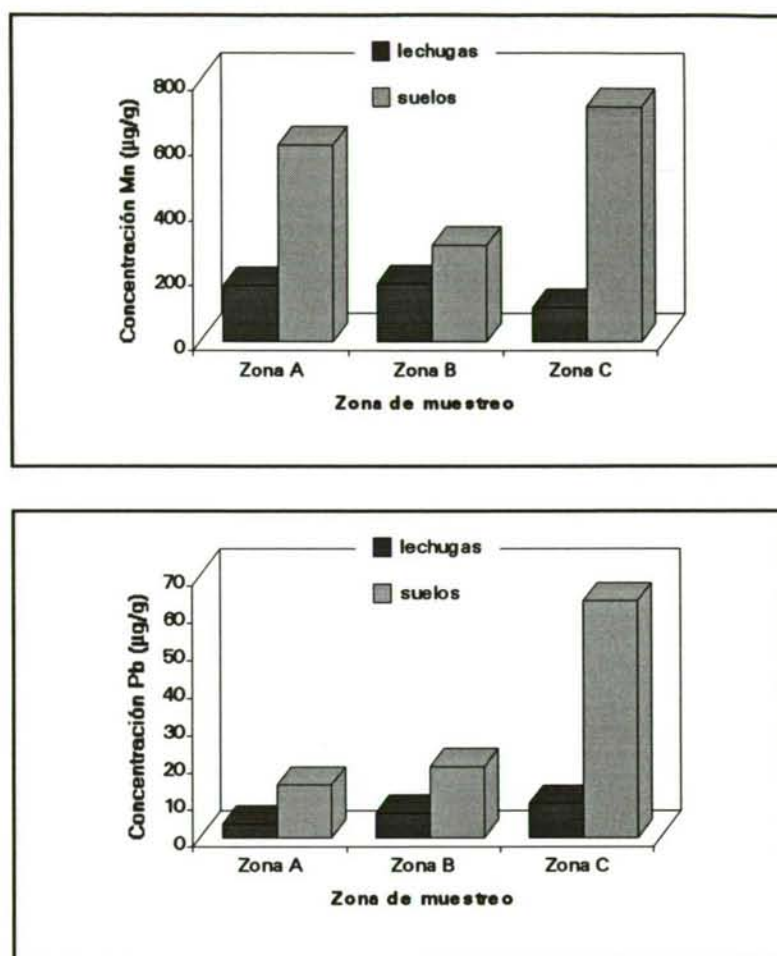


FIGURA 9.- Contenidos medios de Mn y Pb en las muestras de lechuga y suelos de cultivo en las zonas estudiadas ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, materia seca)

Se observa que para el cadmio se obtienen los mayores niveles, tanto en lechugas como en suelos, en la Zona A; mientras que para las Zonas B y C los contenidos son análogos. Esto puede estar justificado por el hecho de que el cultivo de la zona A se destina a su comercialización y la principal fuente de contaminación por cadmio es la aplicación de fertilizantes fosfatados (BERGBÄCK *et al.*, 1994), tal vez más profusamente utilizados en dicha zona.

Un aspecto importante que sólo se aprecia en este elemento, es que las

muestras de lechugas presentan contenidos superiores a sus correspondientes suelos de cultivo. Estos resultados están en concordancia con lo indicado por ALLOWAY *et al.* (1990). Estos autores señalan que ciertas especies vegetales, incluyendo las lechugas, acumulan cantidades considerables de cadmio y otros metales. En general, las hojas comestibles tienden a concentrar más cadmio que las raíces, granos o frutas.

KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) afirman que el cadmio es rápidamente disponible para las plantas tanto a través del suelo como por medio de la deposición atmosférica, y además es relativamente muy móvil dentro de las plantas. Estudios del contenido de cadmio en alimentos de varios países revelan que las hojas de espinacas y lechugas presentan las mayores concentraciones.

DAVIS (1984, 1986) observa que plantas de lechuga son acumuladoras de cadmio, sin que concentraciones elevadas de este elemento supongan una reducción destacada en el crecimiento. Resultados similares han sido indicados por PEZZAROSSA *et al.* (1990). Esto hace que la lechuga, así como otros "cultivos de hoja" sean una vía de entrada de este metal en la dieta humana. Su capacidad acumuladora, sin reducción del desarrollo vegetal, puede estar relacionado con una redistribución adecuada de los elementos con los que compite el cadmio, y en especial el manganeso de modo que su efecto tóxico no sea mostrado por la planta (GÁRATE *et al.*, 1992).

Los contenidos de cobalto en las muestras de lechugas y suelos son muy similares, aunque ligeramente superiores para los suelos de la Zona C. Por lo que no se aprecian diferencias significativas entre las zonas con respecto a este elemento. Esto se debe a que el cobalto en los suelos es muy variable y depende fundamentalmente de los materiales de origen. Este elemento suele ir asociado a los minerales arcillosos o a la materia orgánica, factores que determinan su distribución y comportamiento en los suelos (BOLUDA *et al.*, 1988). KABATA-PENDIAS *et al.* (1992) señalan que el enriquecimiento de los suelos con cobalto conduce a un incremento del mismo en las plantas. Asimismo, el cobalto es fácilmente absorbido a través de las cutículas de las hojas.

Para el cobre se observa que las muestras de lechugas de las Zonas A y B presentan concentraciones parecidas ($7-9 \mu\text{g.g}^{-1}$), mientras que las de la Zona C tienen contenido algo superiores ($9-12 \mu\text{g.g}^{-1}$). Dentro de la Zona C cabe destacar que el nivel más bajo se registra en la muestra recogida a mayor distancia (20 m) de la autovía (muestra L11). Las mismas pautas son seguidas por las muestras de suelo.

Las Zonas A y B tienen contenidos análogos ($\sim 40 \mu\text{g.g}^{-1}$). En la Zona C se aprecian concentraciones mayores ($50\text{--}60 \mu\text{g.g}^{-1}$), siendo la muestra S11 la de menor valor.

Estos resultados nos revelan la influencia del tráfico rodado en los niveles de cobre en vegetales y suelos, ya que la Zona C es la más afectada por esta fuente de contaminación y registra los niveles más altos. MARIÑO *et al.* (1992) aprecian una disminución del contenido de cobre en muestras de suelos a medida que se aumenta la distancia a las vías de circulación. NEBREDÁ *et al.* (1982) estudian el contenido de cobre en vegetales próximos a varias carreteras y hasta una distancia de 80 m de las mismas, obteniendo reducciones de 58 a $19 \mu\text{g.g}^{-1}$, 126 a $22 \mu\text{g.g}^{-1}$, 251 a $28 \mu\text{g.g}^{-1}$, 45 a $18 \mu\text{g.g}^{-1}$; dependiendo de la intensidad de la intensidad de tráfico de cada vía estudiada. Igualmente, WARD (1990b) también encuentra una relación entre la intensidad de tráfico de varias autopistas y el contenido de cobre en vegetación y suelos próximos.

Las muestras de lechugas de las Zonas A y B presentan contenidos de manganeso similares ($\sim 190 \mu\text{g.g}^{-1}$), mientras que las de la Zona C varían entre 80 y $140 \mu\text{g.g}^{-1}$. En cuanto a los suelos, la Zona B registra la menor concentración ($\sim 300 \mu\text{g.g}^{-1}$), seguida por la Zona A ($\sim 600 \mu\text{g.g}^{-1}$) y la Zona C presenta los mayores valores ($630\text{--}850 \mu\text{g.g}^{-1}$). El aporte del manganeso a las plantas depende fundamentalmente del manganeso soluble en los suelos, que es fácilmente asimilado por las mismas. En suelos bien drenados la solubilidad del manganeso aumenta con el incremento de la acidez del suelo (KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992).

No se observa una clara relación entre el contenido de manganeso en las muestras de lechuga y el tráfico de vehículos. WARD *et al.* (1994) si encuentran un aumento del contenido de manganeso en muestras de lechugas cultivadas en una zona próxima a una autopista con respecto al obtenido en muestras no contaminadas (70 y $147 \mu\text{g.g}^{-1}$, respectivamente). En otro estudio, WARD (1990b) presenta concentraciones similares en muestras de hierba próximas a vías de moderada circulación ($269 \mu\text{g.g}^{-1}$) y vías de mucho tráfico ($315 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Sin embargo, la concentración de manganeso en los suelos estudiados si parece reflejar esta influencia. Los suelos de la Zona C presentan los mayores niveles, siendo los más afectados por el tráfico rodado. WARD (1990b), en el mismo estudio indicado, obtiene valores muy superiores a los encontrados en este trabajo, para suelos alejados de carreteras ($1600 \mu\text{g.g}^{-1}$) y próximos a vías de gran circulación

(4000 $\mu\text{g.g}^{-1}$). Una pequeña diferencia en el contenido de manganeso en muestras de suelos no contaminados (490 $\mu\text{g.g}^{-1}$) y suelos próximos a una autopista (540 $\mu\text{g.g}^{-1}$) es señalada por WARD *et al.* (1994).

Este elemento no ha sido muy estudiado en relación con el tráfico de vehículos, pero es de gran interés ya que en los últimos 15 años varios compuestos de manganeso se añaden a los carburantes como antidetonantes (CABEZA, 1994).

En cuanto al plomo, se observa un aumento progresivo de su concentración en las muestras de lechugas y sus suelos de cultivo de la Zona A a la Zona C. Los niveles encontrados en las lechugas y suelos en la Zona A, B y C son, respectivamente: 3-5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y 13-15 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 6-7,5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y 18-20 $\mu\text{g.g}^{-1}$; 9-10,4 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y 34-108 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Cabe destacar que las muestras L11 y S11 presentan los contenidos más bajos dentro de la Zona C, las cuales se han recogido a 20 m de la carretera; al igual que en el caso del cobre.

Estos resultados están en concordancia con numerosos estudios medioambientales, que han centrado su interés en el estudio del plomo en zonas próximas a vías de circulación. Este elemento es el que más directamente se relaciona con el tráfico rodado debido a su generalizado empleo como antidetonante en las gasolinas.

NEBREDÁ *et al.* (1982) observan que ha medida que aumenta la distancia a las carreteras y disminuye el tránsito de vehículos en las mismas, también decrece el contenido de plomo en muestras de vegetación. WARD (1990a) analiza muestras de hierba ubicadas en el borde de una autopista, antes de su apertura y 2 años después, observando un incremento en la concentración de plomo de 8 a 323 $\mu\text{g.g}^{-1}$. TUMI *et al.* (1990) determinan el contenido de plomo en vegetación próxima a vías de circulación (20-260 $\mu\text{g.g}^{-1}$), comprobando que las muestras con mayores valores se ubican en zonas con un elevado tránsito de vehículos. WARD *et al.* (1994) indican un aumento del plomo en muestras de lechugas cultivadas en zonas no contaminadas y en el margen de una autopista de 0.7 a 9 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Conclusiones análogas han sido alcanzadas al estudiar muestras de suelos. WHEELER *et al.* (1979) analizan suelos en distintas vías de circulación y a una distancia de 0 a 200 m de las mismas. Aprecian una disminución de la concentración de plomo de 1225 a 47 $\mu\text{g.g}^{-1}$ con el descenso del tránsito de vehículos; y de 1225 a 13 $\mu\text{g.g}^{-1}$

con el aumento de la distancia. MANRIQUE *et al.* (1980) señalan una reducción considerable del contenido de plomo en suelos a medida que aumenta la distancia a la vía de circulación y también a media que disminuye la intensidad del tráfico. Aprecian reducciones de 125 a 44 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 640 a 196 $\mu\text{g.g}^{-1}$, 321 a 54 $\mu\text{g.g}^{-1}$, etc. LLOSA *et al.* (1990) analizan suelos de zonas no contaminadas y de zonas de alto tránsito de vehículos de Buenos Aires, observando un aumento del intervalo de concentración de plomo de 30-70 $\mu\text{g.g}^{-1}$ a 300-885 $\mu\text{g.g}^{-1}$.

4.- APLICACION DE LOS METODOS POR MICROONDAS

3.1.- SUELOS

En el presente estudio se centra el mayor interés de la investigación, dada su extensión en zonas y muestras estudiadas como elementos determinados.

El objetivo es la determinación de los niveles de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en suelos y evaluar su posible relación con el tráfico rodado como fuente de contaminación.

3.1.1.- ZONA SELECCIONADA

Se seleccionan dos amplias zonas de estudio: la *Autopista A-9*, en su tramo *La Coruña-Santiago*, y la *ciudad de La Coruña*.

A continuación se describen ambas zonas:

► **Zona 1:** se designa de esta manera la zona correspondiente a la Autopista A-9 (La Coruña-Santiago). Este tramo de la autopista tiene una longitud de aproximadamente 62 Km y una intensidad media de vehículos de 15.000 vpd.

Está dividido en cinco trayectos: La Coruña-Barcala, Barcala-Cecebre, Cecebre-Ordenes, Ordenes-Sigüeiro y Sigüeiro-Santiago. Esta división es en función de los diferentes viales de entrada o salida de la autopista, y se aprecian distintas intensidades de tráfico en cada uno de los trayectos, gracias a los datos facilitados por Autopistas del Atlántico, S.A.

► **Zona 2:** La ciudad de La Coruña se encuentra enclavada en la península de la Torre de Hércules, de unos 3 Km de largo, situada entre dos bahías y rodeada de montañas por su límite terrestre. Las zonas altas de la ciudad no sobrepasan los 200 m de altitud. El término municipal es el más pequeño de las ciudades gallegas (37 Km²) y está casi totalmente ocupado por una aglomeración compacta y continua, que constituye la mayor entidad de población de Galicia (239.149 habitantes, en el censo de 1991), y cuya área de expansión alcanza los términos colindantes.

El clima, según la clasificación de ALLUE (1966) es Mediterráneo subhúmedo de

tendencia Atlántica, con un período de sequía estival muy pequeño que abarca apenas una parte del mes de julio. Es la ciudad gallega con menor cantidad anual de lluvia recogida (1012 mm) debido, fundamentalmente, a la benignidad del otoño (290 mm) y del invierno (363 mm). Las temperaturas son suaves, con una media anual de 13.9 °C y una amplitud térmica de 8,8 °C (CARBALLEIRA *et al.*, 1983).

La ciudad está situada en una de las zonas más ventiladas de la Península Ibérica, con vientos de una velocidad media de 25 Km/h; aunque pasando de 60 Km/h durante 90 días al año. La dirección predominante es de NE en verano y SO en invierno (CARBALLAL *et al.*, 1990).

En la ciudad de La Coruña y municipios próximos se asientan diversas industrias que vierten a la atmósfera SO₂ y F entre otros. Cabe destacar la refinería de petróleo y Alúmina-Aluminio, además de las centrales térmicas de Sabón, Meirama y As Pontes. Aunque estas últimas se encuentran ubicadas a cierta distancia del municipio, es probable que sus emisiones gaseosas afecten directamente a la ciudad por estar emplazadas coincidiendo con la dirección de los vientos dominantes en invierno y verano respectivamente.

Dadas las diferentes características de las zonas bajo estudio, en cada una de ellas se establecen distintas estrategias de muestreo. A continuación se explican dichas estrategias y se comenta la selección de los puntos de muestreo:

► **Zona 1:** se establecen doce puntos de muestreo abarcando los 67 Km del tramo de autopista señalado. Estos puntos se reparten a ambos lados de la vía y con una distancia entre ellos de aproximadamente 10 Km. De esta manera, quedan ubicados en los puntos kilométricos: 10, 20, 30, 40, 50 y 60 Km. En cada uno de estos puntos se recoge una muestra de suelo superficial (0-5 cm), lo más próxima posible al borde de la calzada (0-1 m). En el punto situado a 20 Km se traza un transecto perpendicular a la autopista, para recoger muestras a distintas distancias del margen de la vía: 0-1, 15, 25 y 50 m; a un lado y al otro de la misma. Estos suelos corresponden a praderas o montes.

Además, aproximadamente en el punto kilométrico 25, se establece otro transecto perpendicular a la calzada para tomar muestras de suelos a varias distancias, pero éstos corresponden a suelos de cultivo. Las distancias seleccionadas son: 5, 20, 40 y 100 m. En todos los puntos de muestreo, se toman varias submuestras de suelo en una parcela de 0.5 m² que se mezclan para obtener una única muestra compuesta.

En total se recogen 26 muestras de suelo en esta zona.

Se puede dividir esta zona en dos subzonas:

-*Subzona 1a*: suelos próximos a la autopista, o a distancias, correspondientes a suelos de pradera o monte.

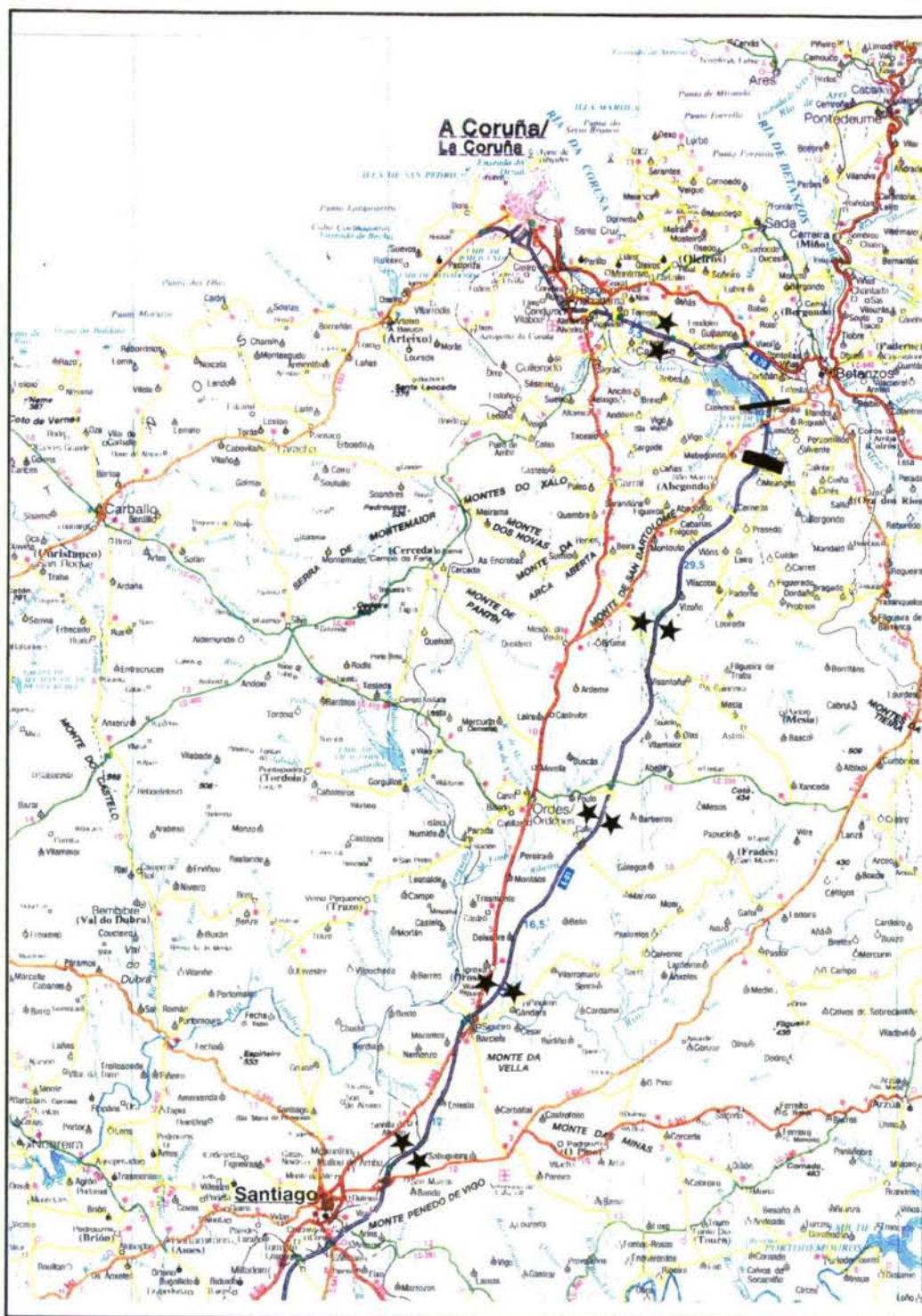
- *Subzona 1b*: suelos de cultivo.

En la Tabla V se presentan los códigos establecidos para cada punto de muestreo, así como su descripción.

TABLA V.- Puntos de muestreo Zona 1. Códigos y descripción

MUESTRA		DESCRIPCIÓN	LA CORUÑA ▲ ↓ SANTIAGO	MUESTRA	DESCRIPCIÓN
z o n a 1a	1	0-1 m, kilómetro 10		10	0-1 m, kilómetro 10
	2	0-1 m, kilómetro 20		11	0-1 m, kilómetro 20
	3	15 m, kilómetro 20		12	15 m, kilómetro 20
	4	25 m, kilómetro 20		13	25 m, kilómetro 20
	5	50 m, kilómetro 20		14	50 m, kilómetro 20
	6	0-1 m, kilómetro 30		15	0-1 m, kilómetro 30
	7	0-1 m, kilómetro 40		16	0-1 m, kilómetro 40
	8	0-1 m, kilómetro 50		17	0-1 m, kilómetro 50
	9	0-1 m, kilómetro 60		18	0-1 m, kilómetro 60
z o n a 1b	19	5 m, suelo cultivo, Km 25		23	5 m, suelo cultivo, Km 25
	20	20m, suelo cultivo, Km25		24	20m, suelo cultivo, Km25
	21	40m,suelo cultivo, Km25		25	40m,suelo cultivo, Km25
	22	100m, suelo cultivo,Km25		26	100m, suelo cultivo,Km25

En la Figura 11 se representa la localización de los puntos de muestreo de la Zona 1.



► **Zona 2:** Esta zona comprende a su vez dos subzonas claramente diferenciadas:

- **Subzona 2a:** Avda. de Alfonso Molina.
- **Subzona 2b:** Jardines de la ciudad de La Coruña.

En la *subzona 2a* se establecen 8 puntos de muestreo, dispuestos paralelamente y a ambos lados de la Avda. de Alfonso Molina. La distancia entre ellos no es regular como consecuencia de lo accidentado del terreno. La toma de muestra se efectúa lo más próxima posible al borde de la vía (0-1 m), recogiendo varias submuestras en parcelas de aproximadamente 0.5 m², para formar una muestra compuesta. Sólomente en un punto de muestreo se pudieron recoger muestras de suelos de cultivo a 5 y 20 m de la avenida. El número total de muestras correspondientes a esta zona es de 10.

En la *subzona 2b* se recogen muestras de suelo en 20 jardines. Dependiendo de las dimensiones de cada jardín en particular, se toman una o varias muestras en cada uno de ellos. Cuando las dimensiones lo permiten, se toman muestras próximas al borde de las calles circundantes y en el centro del jardín. Se establecen 48 puntos de muestreo. En todos ellos se toman varias submuestras de suelo superficial (0-5 cm) y se mezclan para obtener una muestra compuesta; con la excepción de 4 puntos en los cuales se muestrea el perfil del suelo: 0-5, 5-10 y 10-15 cm. Se recogen 56 muestras de suelo en esta subzona.

En la Zona 2 se han recogido un total de 66 muestras de suelo. Los códigos de las muestra, su ubicación y descripción se resumen en las Tablas VI y VII. En las Figuras 12 y 13 se representan los puntos de muestreo para las subzonas 2a y 2b.

TABLA VI.- Puntos de muestreo subzona 2a. Códigos y descripción

MUESTRAS	DESCRIPCIÓN	LA CORUÑA	MUESTRAS	DESCRIPCIÓN
		Entrada		
27	0-1 m	▲	33	0-1 m
28	0-1 m		34	0-1 m
29	0-1 m		35	0-1 m
30	5 m, respecto a la n°29		36	0-1 m
31	20 m, respecto a la n°29			
32	0-1 m	▼		
		Salida		

TABLA VII.- Puntos de muestreo subzona 2b. Códigos y descripción

MUESTRA	LOCALIZACIÓN	DESCRIPCIÓN	MUESTRA	LOCALIZACIÓN	DESCRIPCIÓN
37	Plaza de Madrid	interior, 0-5 cm	65	Jardines Méndez Núñez	exterior, 0-5 cm
38	"	exterior, 0-5 cm	66	"	exterior, 0-5 cm
39	"	exterior, 5-10 cm	67	Plaza de Recife	interior, 0-5 cm
40	"	exterior, 10-15 cm	68	"	exterior, 0-5 cm
41	Plaza Campo de Artillería	exterior, 0-5 cm	69	Plaza del Parque	exterior, 0-5 cm
42	Plaza Cuatro Caminos	interior, 0-5 cm	70	Plaza de España	exterior, 0-5 cm
43	"	exterior, 0-5 cm	71	"	interior, 0-5 cm
44	"	exterior 5-10 cm	72	Paseo Marítimo Orzán	0-5 cm
45	"	exterior, 10-15 cm	73	Paseo Marítimo Riazor	0-5 cm
46	Parque Europa	exterior, 0-5 cm	74	"	0-5 cm
47	"	interior, 0-5 cm	75	Paseo Marítimo Solana	0-5 cm
48	"	exterior, 0-5 cm	76	Plaza de Pontevedra	exterior, 0-5 cm
49	Plaza de San Cristóbal	exterior, 0-5 cm	77	"	interior-medio, 0-5 cm
50	"	interior, 0-5 cm	78	"	interior, 0-5 cm
51	Isleta calle Fco. Mariño	0-5 cm	79	Parque Santa Margarita	exterior, 0-5 cm
52	Jardines de la Marina	exterior, 0-5 cm	80	"	interior, 0-5 cm
53	Plaza de la Palloza	interior, 0-5 cm	81	"	interior, 0-5 cm
54	"	exterior, 0-5 cm	82	"	interior, 0-5 cm
55	Parque de la Maestranza	exterior, 0-5 cm	83	"	interior, 0-5 cm
56	"	interior, 0-5 cm	84	"	interior, 5-10 cm
57	"	interior, 0-5 cm	85	"	interior, 10-15 cm
58	Jardines Méndez Núñez	interior, 0-5 cm	86	Plaza de Vigo	exterior, 0-5 cm
59	"	exterior, 0-5 cm	87	"	interior, 0-5 cm
60	"	interior, 0-5 cm	88	"	exterior, 0-5 cm
61	"	exterior, 0-5 cm	89	Jardín de San Carlos	exterior, 0-5 cm
62	"	interior, 0-5 cm	90	"	interior, 0-5 cm
63	"	interior, 5-10 cm	91	calle Salvador de Madariaga	exterior, 0-5 cm
64	"	interior, 10-15 cm	92	"	interior, 0-5 cm

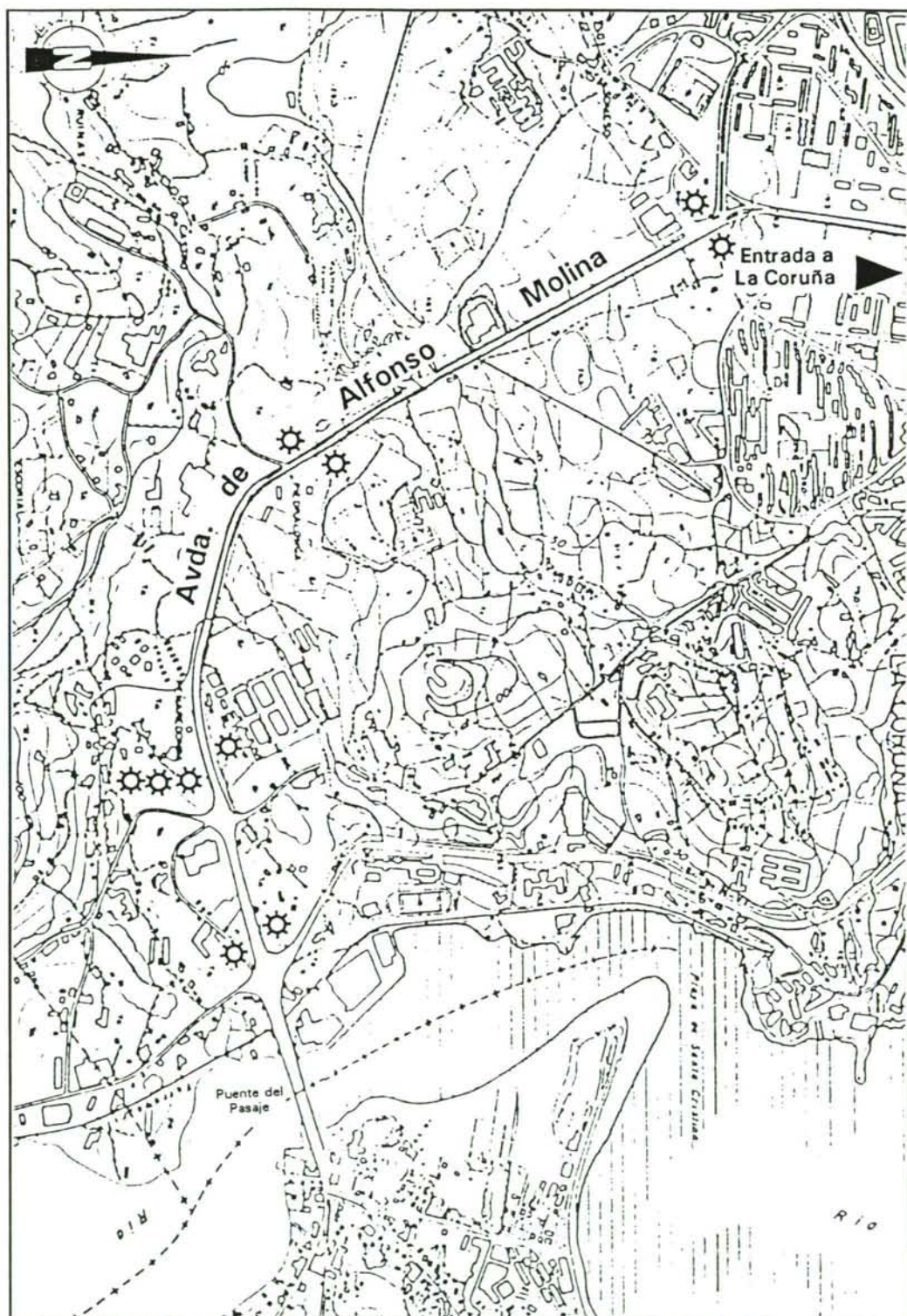


FIGURA 12.- Localización de los puntos de muestreo de la Zona 2a

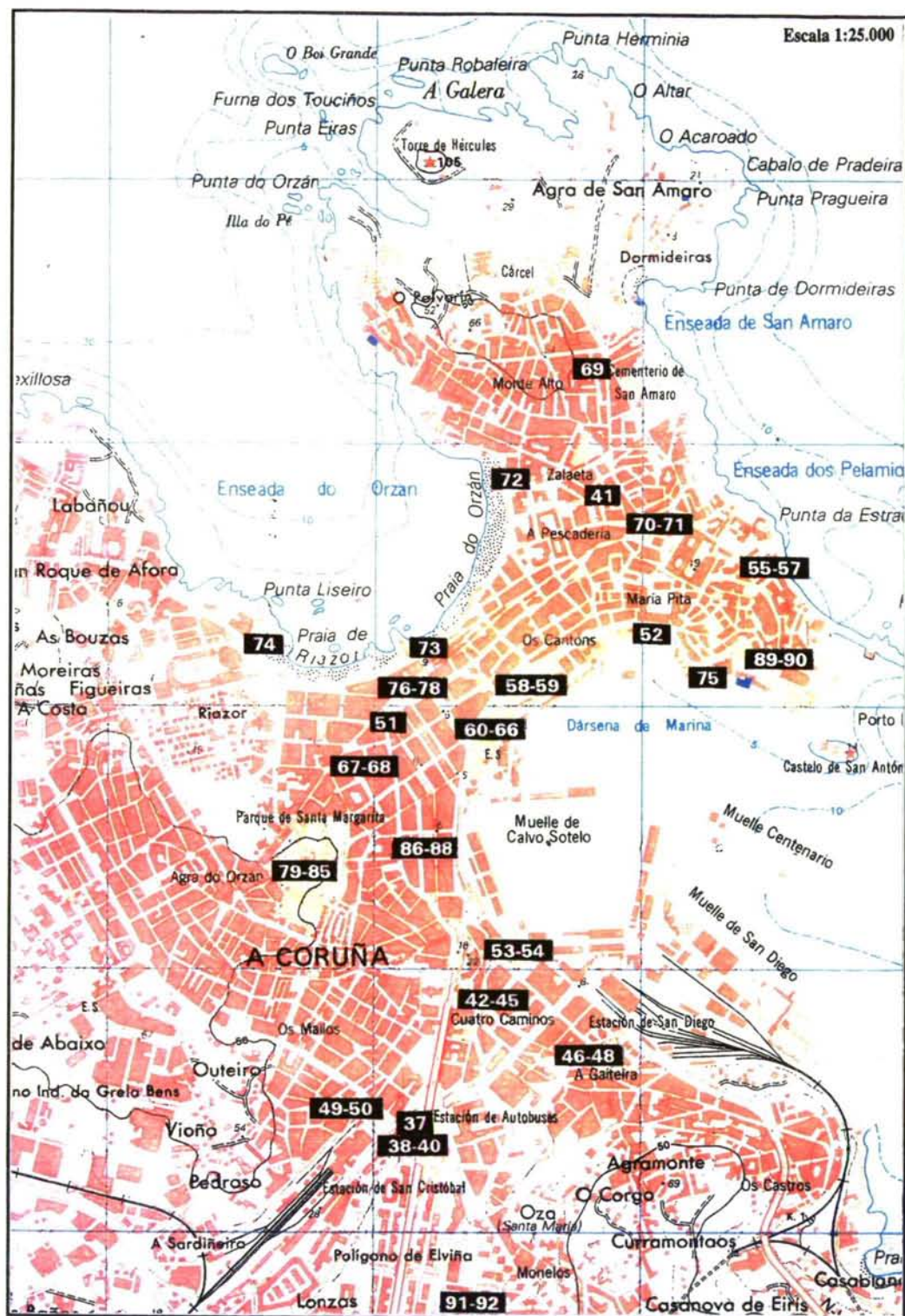


FIGURA 13.- Localización de los puntos de muestreo de la Zona 2b

Se realizan cuatro muestreos en las zonas seleccionadas, abarcando todas las estaciones del año:

- Primer muestreo: primera quincena de octubre (1993)
- Segundo muestreo: segunda quincena de enero (1994)
- Tercer muestreo: segunda quincena de abril (1994)
- Cuarto muestreo: segunda quincena de julio (1994)

3.1.2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las muestras de suelo se preparan según el procedimiento establecido en el apartado 2 del capítulo III, se determinan los parámetros generales, y se someten a digestión utilizando ácido nítrico y horno de microondas, de acuerdo con el método optimizado en el apartado 4.3.2 del capítulo III.

En las muestras así digeridas, se determinan por espectroscopía de absorción atómica con llama y/o con atomización electrotérmica los siguientes elementos: Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn.

Las muestras no se analizan por duplicado, pero se comprueba la exactitud y precisión de los resultados repitiendo el análisis en el 20% del total de las muestras, seleccionadas al azar (DAVIES, 1992).

En las Tablas VIII-XI se presentan los resultados obtenidos para cada muestreo.

TABLA VIII.- Resultados obtenidos para el primer muestreo

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g.g}^{-1}$ (materia seca)									% H	% MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ^(*)	Mn	Ni	Pb	Zn			
1	0.046	20.42	30.16	58.80	43.56	558.7	30.67	174.5	100.2	6.2	5.0	6.7
2	0.392	23.20	63.39	61.40	32.01	425.4	58.08	430.4	144.0	10.5	3.0	7.6
3	nd	17.67	23.07	47.54	27.64	398.5	22.61	51.28	71.05	10.3	2.4	8.6
4	nd	20.45	28.35	40.05	26.95	343.3	29.08	44.49	68.79	11.9	2.2	8.6
5	nd	20.46	27.49	38.23	27.85	401.8	27.49	45.18	60.19	12.0	2.2	7.3
6	0.551	25.98	150.2	58.93	29.63	652.2	88.77	870.6	988.5	4.9	8.2	7.9
7	0.038	21.86	32.77	53.96	38.15	523.2	40.42	256.3	97.32	14.2	11.5	6.0
8	0.098	17.79	41.75	66.58	33.93	292.8	38.68	320.1	182.7	4.7	6.5	6.7
9	0.189	18.14	38.56	46.47	30.20	506.9	96.56	316.1	108.6	9.8	7.8	6.4
10	0.841	31.51	134.5	55.29	35.11	876.3	125.8	680.5	303.8	9.2	9.3	7.0
11	0.260	19.06	40.64	40.08	37.21	683.1	69.15	266.3	94.58	7.9	13.1	6.0
12	0.057	16.31	30.10	36.49	29.11	343.4	27.48	111.4	69.77	15.1	10.1	7.5
13	nd	16.31	22.22	31.47	32.47	375.4	24.25	32.83	59.84	15.0	6.8	6.7
14	nd	14.65	23.09	32.78	30.05	352.8	25.86	17.10	62.13	11.9	9.9	6.5
15	0.100	19.05	48.62	38.83	36.83	612.6	25.83	54.35	88.25	2.0	8.8	6.2
16	0.120	23.24	45.24	42.32	44.08	1224	71.10	185.1	121.1	11.7	15.1	8.2
17	0.333	24.59	29.22	56.27	38.07	397.5	30.68	160.2	88.86	4.4	7.1	6.8
18	0.426	10.78	12.57	25.41	26.26	252.0	14.57	125.4	464.7	6.2	6.9	6.2
19	0.014	11.24	23.98	40.13	36.07	711.0	20.51	20.89	76.52	15.3	12.6	6.0
20	0.008	11.78	25.63	35.27	35.03	689.3	18.55	21.23	80.14	14.7	15.3	6.5
21	0.007	13.46	26.58	39.12	38.61	662.4	21.42	18.09	77.63	14.6	14.7	6.7
22	0.010	12.72	24.10	37.86	43.49	675.2	18.19	17.96	73.79	13.0	15.5	6.8
23	0.010	13.78	23.56	32.56	38.45	764.2	26.41	18.47	77.23	15.9	14.2	7.0
24	0.013	14.09	25.78	38.15	33.78	775.2	25.22	19.50	70.97	15.3	13.5	6.6
25	0.003	11.94	22.09	36.75	35.54	654.6	24.19	18.32	75.55	14.6	14.3	6.6
26	0.004	10.34	26.60	30.31	40.45	597.1	24.16	17.56	68.34	13.5	15.0	6.8
27	0.484	5.22	71.06	30.46	17.44	309.6	28.42	425.7	280.4	11.0	8.3	7.7
28	0.552	5.55	80.29	40.13	26.01	312.1	30.12	1426	321.0	7.2	6.2	8.1
29	0.309	4.89	69.89	29.55	15.47	308.6	35.81	302.7	228.5	8.4	6.9	7.9
30	0.161	3.99	29.56	15.45	18.84	356.7	10.17	102.4	136.0	13.6	13.6	8.0
31	0.094	3.32	25.69	13.69	14.36	375.1	9.29	91.06	98.70	14.3	14.6	7.6
32	0.923	5.69	96.58	30.79	18.32	356.8	26.48	589.6	379.1	6.3	10.3	8.0
33	0.570	6.44	66.41	30.50	19.35	459.1	28.33	623.7	297.3	6.6	11.1	7.3
34	0.601	6.79	67.88	26.13	21.05	389.6	25.14	489.4	275.2	9.3	8.7	7.7
35	0.501	6.65	76.33	40.15	20.13	295.2	35.45	398.2	260.7	10.6	7.1	8.1
36	0.500	5.05	61.08	30.08	15.65	255.6	30.16	290.4	329.6	9.1	8.1	8.2
37	0.222	3.66	9.06	15.82	18.21	136.9	11.35	54.44	52.06	18.3	8.4	6.6
38	0.156	6.31	48.23	19.61	20.04	533.5	19.41	251.9	264.2	20.0	8.5	7.5
39	0.111	5.87	42.05	23.18	22.91	713.0	17.83	280.1	170.1	19.5	9.2	8.1
40	0.135	6.76	38.08	21.66	20.50	645.6	17.83	307.9	137.9	21.0	9.6	8.1
41	0.402	5.96	46.32	28.02	20.05	457.7	16.20	178.0	130.4	20.7	13.0	5.7
42	0.056	4.70	24.58	23.21	19.62	501.5	9.90	112.4	91.63	10.9	8.1	8.6
43	0.241	7.16	44.17	19.71	23.16	801.7	12.96	319.8	344.8	21.2	8.4	8.3
44	0.300	7.10	45.79	19.57	23.79	810.5	12.92	294.3	213.6	18.0	9.1	8.5
45	0.274	6.18	47.77	19.30	24.48	893.2	11.37	280.3	274.7	19.3	8.5	7.9
46	0.089	2.39	21.34	15.59	12.69	283.8	6.50	85.25	66.62	18.2	7.7	6.4

nd = inferior al límite de detección ($<0.2 \text{ ng.g}^{-1}$); (*) en mg.g^{-1} ; % H = % humedad; % MO = % materia orgánica

TABLA VIII.- Resultados obtenidos para el primer muestreo (continuación)

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$									% H	% MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ³⁺	Mn	Ni	Pb	Zn			
47	0.146	2.91	22.20	20.50	14.10	307.6	12.94	57.46	70.03	14.9	6.2	5.8
48	0.200	2.95	29.35	25.74	20.12	425.8	13.01	82.49	89.82	14.1	8.1	7.8
49	0.231	4.63	40.63	23.06	21.31	578.1	16.18	193.2	140.0	19.5	13.9	7.3
50	0.256	3.19	23.09	19.93	28.65	487.6	14.62	88.34	74.98	15.7	6.6	6.9
51	0.574	5.65	109.9	35.32	22.86	469.0	16.17	597.1	374.6	24.3	11.6	7.8
52	0.406	4.89	82.56	18.64	20.57	469.1	17.82	336.9	302.6	20.4	5.8	7.9
53	0.285	5.66	59.96	22.71	20.19	553.2	14.57	338.4	269.8	17.3	8.3	6.9
54	0.336	2.82	37.17	17.10	16.39	403.9	9.74	181.1	151.1	19.6	5.8	6.7
55	0.110	5.99	119.4	23.97	17.76	488.0	13.55	303.9	128.2	23.9	8.9	8.6
56	0.186	8.45	56.51	28.23	24.17	690.2	16.20	187.3	134.8	24.8	10.6	8.3
57	0.103	8.73	30.97	27.68	19.61	474.9	16.17	116.0	140.5	19.7	10.4	8.2
58	0.295	3.67	61.76	30.47	18.22	379.9	11.36	298.4	211.4	19.9	7.7	6.3
59	0.254	3.22	38.91	23.21	18.08	506.9	11.35	199.6	188.1	21.3	7.2	5.8
60	0.835	4.56	83.72	23.38	19.07	480.2	9.74	378.8	365.5	21.6	8.6	6.9
61	0.434	4.24	108.2	33.38	16.94	349.7	9.73	458.6	302.4	20.1	8.7	6.0
62	0.330	3.47	81.49	21.08	19.35	514.7	8.12	325.4	388.5	17.9	7.0	7.4
63	0.273	4.63	78.20	23.49	17.18	514.4	6.49	319.0	400.0	17.8	5.9	7.1
64	0.330	4.24	86.26	24.22	18.77	434.8	8.12	369.1	376.2	18.7	6.4	6.5
65	0.273	5.47	76.98	19.22	21.73	368.9	16.65	302.6	173.3	20.4	6.6	8.1
66	0.510	4.89	87.09	36.36	16.24	320.0	30.22	406.5	275.1	29.6	9.6	8.5
67	0.131	3.71	53.84	22.80	19.49	524.9	11.34	224.2	234.4	19.6	11.5	6.3
68	0.040	4.94	44.10	20.90	20.47	438.8	8.13	189.9	135.7	18.4	7.8	5.3
69	0.384	3.40	70.26	25.03	18.64	384.1	12.94	305.3	256.9	9.4	7.7	7.0
70	0.915	3.60	66.83	24.67	21.01	505.6	16.15	297.5	250.1	26.1	6.8	6.5
71	0.176	3.00	50.37	19.43	19.08	344.2	22.67	227.5	180.5	15.7	9.6	6.7
72	0.009	12.08	44.59	50.55	41.30	726.5	15.25	32.05	115.0	14.6	10.1	8.0
73	0.001	11.58	38.99	49.67	40.10	689.5	18.27	18.26	98.52	20.2	8.3	7.5
74	0.256	3.50	62.55	22.16	14.67	251.0	21.16	256.4	201.3	18.3	9.5	7.8
75	0.078	4.08	25.70	26.16	24.96	331.4	19.39	23.69	121.6	17.2	11.5	8.6
76	0.499	8.37	51.12	28.62	23.25	835.9	19.43	245.4	415.5	12.6	10.7	8.4
77	0.292	8.55	50.21	25.42	21.29	621.0	16.17	205.2	391.4	13.1	8.7	7.8
78	0.264	7.76	40.68	23.82	25.43	632.6	12.93	153.3	263.3	10.1	9.2	7.5
79	0.371	5.64	48.62	20.26	25.06	489.6	28.64	135.6	218.6	15.6	9.5	7.8
80	0.095	5.29	31.02	21.88	19.05	412.9	12.64	120.6	109.3	16.4	11.0	6.9
81	0.211	4.01	21.56	20.67	17.55	408.3	8.45	109.4	186.0	19.5	10.7	7.0
82	0.095	3.62	22.35	20.15	15.88	289.6	11.26	98.69	92.04	17.5	11.8	6.8
83	0.075	7.69	19.26	23.46	29.35	655.4	15.13	120.5	133.3	20.2	12.6	6.7
84	0.023	7.24	20.63	23.89	28.64	664.7	11.25	118.8	134.1	21.6	12.0	7.0
85	0.055	6.56	18.56	21.18	29.13	620.1	12.35	122.3	128.4	19.5	12.1	7.1
86	0.166	2.75	48.63	21.61	17.53	290.4	12.98	233.8	327.7	21.5	12.7	5.7
87	0.111	2.10	31.88	17.02	15.53	230.2	8.12	140.8	124.0	25.3	10.8	5.6
88	0.479	5.94	157.5	58.47	18.93	350.1	30.74	801.9	621.6	17.7	11.8	6.7
89	0.307	5.96	142.4	24.35	21.03	623.1	16.18	600.4	321.5	20.9	10.5	7.3
90	0.009	3.78	12.56	13.39	8.60	259.8	8.11	63.64	116.5	14.6	3.6	6.3
91	0.369	5.62	58.63	33.77	15.84	367.9	29.11	255.2	184.0	15.1	6.2	8.4
92	0.038	4.76	36.32	17.05	13.29	392.2	8.13	134.9	111.6	17.6	8.0	6.7

TABLA IX.- Resultados obtenidos para el segundo muestreo

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g.g}^{-1}$									% H	%MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ^(*)	Mn	Ni	Pb	Zn			
1	0.237	18.07	31.00	66.47	42.87	536.2	27.54	167.30	98.99	21.9	6.8	7.6
2	0.214	21.63	94.19	71.60	36.27	606.2	66.84	535.91	183.42	21.6	8.1	4.5
3	0.004	9.48	25.92	37.37	33.63	528.3	19.77	67.44	79.05	25.8	6.5	6.6
4	0.086	11.55	28.28	37.09	26.84	406.1	22.21	32.06	80.76	21.2	4.3	7.8
5	nd	11.56	25.97	36.80	32.14	484.8	24.82	23.85	77.35	24.1	6.1	7.5
6	0.831	20.29	152.1	71.57	28.41	646.4	90.32	880.65	998.00	19.6	6.7	6.9
7	0.031	13.75	30.96	37.25	35.85	584.5	35.31	239.03	102.21	22.9	7.7	6.7
8	0.114	26.63	71.90	71.19	47.07	275.9	43.08	307.99	135.57	23.4	10.8	6.8
9	0.046	15.19	31.00	47.02	38.58	487.0	102.4	322.89	88.94	14.8	7.0	5.7
10	0.286	22.30	110.2	46.87	36.85	945.7	119.7	908.35	345.58	22.2	5.9	6.7
11	0.135	13.78	45.17	37.35	40.24	625.4	24.97	40.80	109.19	21.5	5.2	5.6
12	0.242	18.18	34.77	32.36	31.34	642.8	64.08	142.45	112.13	9.6	6.2	7.4
13	0.049	11.60	29.70	32.41	32.26	497.9	22.32	98.13	96.22	18.5	7.1	6.4
14	0.018	15.61	20.35	30.44	38.40	481.6	21.91	17.23	84.42	20.2	6.3	6.1
15	0.020	16.21	22.43	27.32	34.80	502.3	28.06	17.66	80.46	21.5	8.3	5.2
16	0.088	24.11	65.77	55.78	47.95	1118	98.41	177.97	117.52	12.8	6.2	5.8
17	0.169	15.65	28.13	46.85	29.18	388.3	36.65	184.63	116.00	11.1	5.6	6.7
18	0.301	16.21	25.84	41.62	36.02	653.4	30.48	162.79	421.04	19.2	7.2	7.1
19	0.034	9.33	25.63	46.59	35.44	579.9	16.90	17.63	67.92	8.0	4.3	5.2
20	0.030	9.55	29.57	51.63	37.04	562.8	19.93	18.02	79.69	13.1	7.6	6.7
21	0.008	9.56	28.91	50.47	37.34	569.4	17.31	17.55	83.10	14.5	7.1	6.6
22	0.013	7.28	27.49	46.61	42.25	556.9	14.48	17.20	55.24	35.6	8.7	6.1
23	0.020	9.37	22.99	41.59	33.46	635.6	27.60	18.41	119.33	13.3	7.8	6.6
24	nd	13.70	26.13	47.50	30.26	640.8	24.71	17.19	78.50	14.1	7.6	6.9
25	nd	11.29	30.03	47.51	32.03	581.5	24.82	17.62	80.00	14.6	7.2	7.0
26	0.011	9.16	25.78	32.32	24.92	553.8	24.26	18.09	78.16	9.6	4.9	6.8
27	0.398	4.93	87.90	27.72	16.43	302.0	27.22	344.4	284.8	14.6	3.3	7.1
28	0.591	5.82	79.34	37.11	25.87	308.6	24.81	1619	365.2	3.0	6.1	8.3
29	0.261	4.37	71.21	32.39	13.05	231.3	48.73	214.8	209.3	7.8	2.6	8.2
30	0.140	3.75	25.78	17.79	17.09	338.5	11.75	91.46	118.7	8.6	1.8	7.8
31	0.097	3.43	24.81	18.63	15.20	340.8	10.03	41.00	89.51	15.2	4.5	7.6
32	0.862	5.31	94.13	32.53	17.63	360.4	27.18	659.2	368.1	20.5	6.3	7.8
33	0.757	6.97	76.53	32.17	21.27	483.0	26.95	589.6	337.1	19.4	7.2	7.5
34	0.548	8.10	49.22	27.72	26.74	439.1	21.98	476.9	288.1	23.4	7.3	8.0
35	0.338	7.34	69.11	32.26	19.62	284.6	29.63	374.6	241.8	10.7	2.2	8.0
36	0.309	5.56	58.01	27.61	14.16	241.7	29.76	245.1	316.5	11.2	1.1	7.7
37	0.309	4.98	15.53	18.47	18.06	141.4	10.52	19.39	60.63	14.2	8.9	6.3
38	0.282	7.05	54.10	32.20	21.41	523.0	13.85	406.5	208.1	15.6	6.4	8.5
39	0.294	8.63	51.54	32.05	23.74	596.7	13.75	351.2	133.3	5.0	7.2	8.7
40	0.114	7.78	35.89	27.06	22.88	592.6	9.97	264.3	106.1	5.6	5.1	8.5
41	0.199	5.62	55.57	39.58	19.85	426.1	13.07	168.9	208.3	4.0	13.2	6.0
42	0.030	5.59	25.99	19.31	18.00	438.9	14.43	70.84	94.87	12.4	5.5	7.3
43	0.209	6.08	55.02	33.75	22.60	734.4	17.34	299.7	234.1	6.2	6.8	7.8
44	0.211	6.12	55.72	25.79	24.26	768.0	12.25	307.7	241.2	8.8	7.7	8.0
45	0.179	6.25	52.79	26.66	24.72	768.2	10.03	278.7	220.0	7.2	7.8	8.0
46	0.151	3.08	31.02	18.85	16.07	261.3	10.17	94.69	62.59	13.2	6.7	7.2

TABLA IX.- Resultados obtenidos para el segundo muestreo (continuación)

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g.g}^{-1}$									% H	%MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ^m	Mn	Ni	Pb	Zn			
47	0.112	5.52	25.09	22.73	18.34	376.1	9.44	23.02	67.22	15.2	6.1	6.8
48	0.392	5.47	63.67	33.55	20.72	420.1	13.91	183.3	176.3	8.6	6.2	7.1
49	0.550	6.43	37.81	25.56	31.14	605.2	14.28	83.37	110.4	10.4	12.8	5.7
50	0.382	4.66	27.07	23.05	21.59	447.8	13.91	78.77	80.89	12.3	6.2	7.6
51	0.600	4.66	100.2	35.08	20.75	423.6	25.65	469.1	332.3	12.4	7.0	7.2
52	0.350	4.27	91.08	20.17	21.17	435.9	18.62	352.1	284.2	10.2	7.5	7.5
53	0.240	5.00	72.40	30.63	23.22	529.2	15.69	277.9	205.8	12.4	8.2	6.8
54	0.382	3.51	58.64	20.88	18.96	414.4	10.09	177.7	187.5	18.2	11.5	5.9
55	0.204	5.21	149.3	19.04	24.29	571.7	14.17	517.7	154.9	5.4	6.6	8.3
56	0.115	9.41	48.20	36.15	30.41	673.0	14.65	140.6	133.8	8.6	6.8	7.7
57	0.144	5.79	39.75	27.10	21.75	474.5	12.85	116.6	185.0	10.0	6.7	8.2
58	0.289	4.90	66.51	26.84	20.03	357.2	15.41	272.9	188.3	14.2	8.4	5.4
59	0.233	5.19	50.49	27.14	21.33	430.2	9.98	194.8	214.0	17.4	10.2	6.4
60	0.466	5.10	109.1	27.50	20.34	496.0	10.95	346.3	346.3	13.0	7.6	6.9
61	0.549	4.46	135.6	37.68	18.57	289.3	15.23	578.2	308.7	21.0	9.4	6.7
62	0.383	4.62	83.44	25.98	20.43	543.6	7.14	312.9	385.7	14.8	6.8	5.7
63	0.460	4.80	83.61	27.64	20.16	526.5	7.98	304.5	380.5	16.6	6.7	6.9
64	0.527	5.08	101.9	23.69	21.31	528.5	9.77	382.4	352.6	5.4	6.6	7.0
65	0.493	3.93	75.54	24.80	18.99	328.3	15.12	286.0	198.6	8.6	5.5	5.9
66	0.569	4.34	79.68	46.19	18.21	290.3	35.47	418.9	279.7	9.6	5.1	7.7
67	0.322	4.39	63.11	24.36	19.18	390.9	16.82	206.7	225.2	4.6	6.8	5.5
68	0.103	4.80	37.48	16.53	21.20	369.8	5.10	121.7	152.9	11.8	6.1	5.6
69	0.332	3.26	66.27	27.19	21.38	359.7	8.31	267.7	267.7	1.8	7.0	7.5
70	0.541	4.20	68.01	22.94	15.62	417.2	12.68	273.9	239.1	2.6	7.4	6.7
71	0.311	2.81	39.50	20.96	16.18	277.4	15.32	157.9	177.3	7.2	5.4	7.9
72	0.009	10.49	50.47	55.70	40.41	710.4	17.21	28.12	128.5	4.0	9.6	7.6
73	nd	10.99	41.11	56.84	40.87	716.7	17.07	18.33	106.6	3.0	7.0	6.2
74	0.461	2.93	60.50	20.78	13.92	264.9	29.00	232.1	190.7	1.4	4.7	7.5
75	0.062	5.06	24.54	26.62	25.14	313.4	18.45	57.45	106.8	3.2	7.4	7.7
76	0.465	7.56	70.11	24.75	26.25	692.1	41.85	195.6	365.7	5.4	7.8	7.6
77	0.328	5.08	50.87	23.02	23.80	653.1	17.78	114.4	168.1	1.8	4.9	5.8
78	0.093	5.97	30.66	21.85	24.42	577.2	18.09	61.33	127.7	12.0	5.9	7.1
79	0.265	6.20	44.11	23.40	21.84	509.9	30.64	122.3	204.1	3.8	6.9	7.5
80	0.120	5.39	27.35	23.30	21.60	381.8	16.51	109.6	116.6	2.6	9.0	5.2
81	0.187	3.57	24.35	18.64	19.64	356.9	7.13	126.5	170.0	9.5	10.8	6.9
82	0.120	3.89	18.56	19.74	14.65	285.2	10.42	105.4	89.02	7.8	8.6	7.0
83	0.080	7.89	23.05	27.15	28.47	612.9	12.16	109.0	121.8	8.2	9.5	7.2
84	0.060	7.63	21.89	25.46	28.79	597.5	11.13	120.3	114.1	10.0	8.9	7.6
85	0.010	8.06	21.01	24.46	29.64	609.7	12.16	110.1	112.5	8.6	9.0	7.5
86	0.260	4.20	51.66	28.16	20.15	192.8	27.53	258.3	326.6	5.4	8.9	5.8
87	0.220	3.83	43.68	19.19	18.96	191.6	10.57	150.8	135.4	5.6	10.0	5.5
88	1.451	6.11	186.1	63.53	21.52	332.7	29.52	1031	704.0	2.4	8.9	6.4
89	0.466	6.70	139.9	31.60	19.09	482.1	15.34	579.0	290.3	13.0	8.3	7.4
90	0.132	5.23	23.00	21.55	13.21	364.3	12.25	94.75	124.1	12.6	3.0	7.7
91	0.736	7.83	64.00	47.21	19.03	454.4	31.63	261.4	173.2	4.0	5.6	7.5
92	0.309	4.90	39.43	31.79	16.17	336.1	9.52	116.0	131.1	3.6	7.3	6.8

TABLA X.- Resultados obtenidos para el tercer muestreo

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$									% H	% MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ^{III}	Mn	Ni	Pb	Zn			
1	0.020	19.12	32.98	74.82	41.02	618.0	38.51	156.1	106.7	16.6	6.2	6.3
2	0.256	17.56	74.21	74.32	34.49	564.0	64.18	435.1	145.8	22.4	10.3	5.5
3	0.095	12.18	32.89	34.16	27.17	496.7	35.87	73.89	61.13	19.6	6.7	7.2
4	0.029	14.53	25.30	34.39	24.51	417.1	30.88	61.11	75.06	15.2	5.2	7.7
5	nd	10.05	32.14	30.79	25.77	404.9	28.70	37.53	75.30	13.6	5.6	6.0
6	0.598	19.55	126.3	69.16	21.12	628.9	81.12	899.8	1184	6.2	5.3	7.9
7	0.042	16.48	34.22	43.04	31.61	564.8	48.66	294.9	92.47	19.4	7.4	6.7
8	0.085	15.47	31.68	65.08	36.25	110.6	35.53	286.0	157.1	14.8	6.8	5.7
9	0.022	16.85	56.19	61.01	36.69	566.6	112.8	313.2	113.9	16.6	7.2	5.6
10	0.547	41.91	189.6	68.75	34.21	831.7	142.3	845.4	529.6	12.4	5.9	7.0
11	0.099	16.75	45.63	47.18	39.76	667.8	35.82	69.47	106.3	14.8	7.0	7.2
12	0.395	28.64	38.51	48.56	33.66	659.8	72.05	184.4	111.4	10.6	5.7	6.8
13	0.070	12.26	29.24	43.47	33.43	541.2	36.09	120.8	110.6	12.4	6.2	7.6
14	0.002	14.51	21.95	38.72	36.60	526.7	35.95	82.73	100.4	25.0	8.8	6.8
15	nd	16.73	14.94	37.05	35.75	575.8	35.77	17.29	88.60	18.8	7.1	5.2
16	0.034	30.58	36.76	56.14	45.89	1315.2	163.2	165.5	124.0	18.6	11.5	5.9
17	0.276	18.15	32.05	55.19	33.01	416.0	41.26	153.0	108.2	11.5	6.2	6.3
18	0.350	20.49	23.87	60.78	35.86	397.1	47.31	158.1	432.5	10.6	4.0	6.6
19	nd	13.62	26.61	52.13	37.83	717.1	23.24	17.73	97.41	10.8	6.2	6.0
20	0.098	14.57	27.96	52.37	35.65	621.3	28.42	17.77	85.89	12.4	5.7	5.8
21	nd	14.59	24.45	39.16	37.36	652.0	28.46	17.80	61.22	19.2	5.0	5.8
22	0.100	12.72	29.53	53.37	56.10	769.1	33.86	17.00	50.42	6.4	11.2	6.3
23	nd	14.40	28.89	38.11	35.22	777.2	25.54	26.16	91.83	13.0	7.1	5.7
24	nd	14.55	30.49	47.78	35.04	773.4	25.81	17.74	75.16	13.8	7.2	5.7
25	0.018	14.48	29.06	47.30	34.49	400.8	28.23	20.36	74.79	19.6	6.2	5.6
26	nd	12.26	29.24	30.16	40.46	521.7	28.41	17.02	78.79	16.0	8.3	6.2
27	0.458	4.79	67.73	38.79	18.20	312.4	33.46	404.4	290.3	8.0	4.1	7.9
28	0.481	5.37	93.66	54.20	26.95	343.5	45.73	1591	363.8	3.2	5.2	7.6
29	0.289	4.31	72.49	31.15	16.35	258.4	30.74	264.0	239.6	6.0	3.2	8.5
30	0.197	4.41	36.76	18.41	21.22	450.9	10.39	121.4	187.3	11.2	7.5	8.2
31	0.095	3.84	30.18	17.69	18.77	389.5	9.29	33.74	108.3	7.2	7.2	8.0
32	0.450	4.63	91.48	35.08	18.07	344.9	30.68	444.6	391.7	10.6	8.2	8.5
33	0.510	5.45	62.51	32.93	20.61	478.2	25.76	612.1	332.2	14.0	7.0	7.3
34	0.335	5.97	80.93	27.33	20.28	322.5	23.34	436.7	234.9	13.6	5.3	7.8
35	0.564	5.99	110.1	47.92	21.72	294.6	41.11	482.2	276.0	8.8	1.9	8.2
36	0.462	4.66	66.07	39.56	17.66	275.7	35.82	380.5	334.3	6.8	1.9	8.5
37	0.321	3.05	9.95	16.07	18.50	128.9	11.59	43.99	36.47	19.2	12.1	6.0
38	0.172	8.76	39.81	26.76	24.38	650.9	13.97	329.0	189.6	10.0	5.3	8.2
39	0.159	8.61	36.79	23.63	24.98	599.9	11.97	364.3	191.0	11.4	6.2	8.4
40	0.167	7.64	35.76	22.47	22.94	656.9	12.01	353.8	188.8	10.0	5.1	8.5
41	0.150	6.42	47.68	28.46	20.41	404.3	22.25	176.0	157.9	16.4	8.4	7.4
42	0.038	6.29	25.62	18.08	20.42	431.1	7.66	97.02	83.10	12.4	6.2	7.2
43	0.155	6.11	45.77	20.01	23.00	818.4	13.44	243.0	155.8	13.2	6.7	8.0
44	0.150	6.02	44.99	20.51	23.71	827.6	10.61	241.4	157.6	8.6	6.8	8.1
45	0.173	5.83	46.71	19.34	23.93	803.8	10.79	245.5	158.2	13.0	6.2	8.4
46	0.101	3.15	28.40	13.46	15.38	219.9	7.61	93.24	72.87	15.4	7.1	7.6

TABLA X.- Resultados obtenidos para el tercer muestreo (continuación)

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g.g}^{-1}$									% H	%MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ^{III}	Mn	Ni	Pb	Zn			
47	0.144	3.82	30.52	22.83	16.46	352.0	10.22	91.74	82.30	10.2	6.5	6.8
48	0.184	5.39	61.45	31.67	20.90	427.3	13.32	200.7	177.8	11.8	5.7	7.4
49	0.151	4.87	36.93	23.00	21.54	549.5	15.02	139.5	131.7	13.8	8.6	6.8
50	0.143	4.67	28.09	19.03	19.67	438.1	9.06	96.60	104.1	10.2	5.6	7.5
51	0.506	5.07	100.7	30.86	19.44	465.1	19.07	519.4	317.4	29.0	5.4	8.0
52	0.203	5.03	78.62	19.43	17.64	426.7	19.67	370.9	252.4	7.4	5.8	7.7
53	0.333	5.38	66.51	26.76	22.86	588.2	25.82	352.6	213.1	11.6	7.9	7.5
54	0.210	4.41	29.15	17.27	17.08	422.9	7.72	160.2	189.2	10.2	5.8	7.7
55	0.105	5.82	268.1	19.83	22.94	524.1	10.49	497.8	174.0	10.8	6.1	7.5
56	0.154	9.06	41.88	29.09	27.82	694.6	12.65	143.2	102.3	9.8	7.1	7.4
57	0.052	7.62	35.74	30.58	22.48	490.8	11.41	96.28	111.9	7.8	6.3	7.9
58	0.202	5.09	63.90	22.82	17.77	292.0	10.73	282.8	142.4	7.6	6.9	4.3
59	0.311	5.45	52.84	30.29	19.25	420.3	15.11	261.6	247.9	11.2	9.5	6.3
60	0.651	5.42	125.7	30.51	20.88	522.6	15.48	491.9	407.5	10.6	7.2	7.0
61	0.505	5.28	114.9	34.54	18.80	337.5	18.45	455.0	299.9	12.6	9.6	6.4
62	0.297	5.17	61.45	23.37	18.47	501.1	9.19	261.6	397.4	12.2	6.6	7.3
63	0.334	4.75	72.99	24.54	17.79	478.9	9.07	305.0	341.4	15.8	6.2	7.4
64	0.340	4.73	73.02	23.36	17.44	487.6	15.65	346.0	284.7	17.0	6.5	7.5
65	0.320	4.52	83.32	22.30	19.35	336.4	20.75	313.8	204.5	3.0	6.4	6.0
66	0.592	5.62	95.98	44.80	21.01	363.6	35.54	634.7	299.4	7.4	6.5	7.7
67	0.188	4.84	57.04	21.10	21.85	452.1	15.82	225.4	219.9	12.0	6.1	7.4
68	0.092	4.49	34.62	14.46	21.26	338.6	7.10	136.2	112.5	6.0	7.0	7.7
69	0.269	3.73	82.60	24.31	19.97	306.9	16.03	319.1	242.8	2.8	7.6	7.4
70	0.595	4.73	64.96	21.52	16.07	371.0	14.16	263.7	221.7	4.6	8.2	7.2
71	0.311	3.65	52.28	20.78	22.06	263.3	14.18	212.2	164.7	14.4	5.6	6.7
72	0.021	14.51	54.75	48.62	40.85	717.3	33.39	53.69	111.3	8.4	7.2	7.7
73	0.144	14.25	43.70	55.14	41.42	672.3	32.79	42.91	83.35	10.0	7.0	6.8
74	0.180	3.73	64.33	23.78	15.79	244.9	25.47	231.9	171.0	3.6	4.6	8.1
75	0.043	5.90	22.32	26.55	22.40	306.3	13.99	34.43	98.46	12.2	5.7	7.6
76	0.291	7.03	83.14	29.49	23.79	765.2	24.59	231.0	243.7	11.2	6.1	7.9
77	0.207	6.58	66.58	28.37	23.54	599.9	16.02	214.2	223.3	11.6	6.1	7.3
78	0.126	5.61	38.93	20.85	25.99	549.1	13.55	120.0	126.9	9.2	5.0	7.8
79	0.301	6.05	51.23	22.15	24.68	512.5	25.68	156.9	189.6	7.9	7.1	7.1
80	0.064	5.39	29.66	23.48	25.88	320.5	15.02	87.07	121.6	8.4	11.8	6.6
81	0.238	3.99	26.84	16.97	17.54	365.3	6.40	115.3	172.4	6.9	9.2	7.4
82	0.118	3.52	20.23	21.35	16.48	295.5	12.82	122.3	100.0	4.6	7.2	7.4
83	0.069	8.71	20.49	26.33	30.79	699.6	16.82	92.97	144.3	3.2	5.4	8.0
84	0.015	7.34	22.32	23.58	29.98	684.5	10.73	102.6	132.5	9.6	5.1	8.1
85	0.037	6.94	23.95	23.62	29.13	703.8	9.98	121.5	135.1	5.8	6.8	7.8
86	0.177	3.42	43.12	19.04	17.68	206.3	20.42	151.7	334.5	8.6	10.6	7.1
87	0.172	3.59	44.29	20.52	18.61	220.8	10.71	164.7	145.3	7.4	9.2	6.9
88	1.397	6.11	164.9	60.20	20.41	387.2	24.07	889.2	658.0	6.8	10.5	7.7
89	0.231	4.86	146.4	21.49	20.50	510.5	13.94	578.6	253.3	12.4	9.6	7.3
90	0.130	4.48	26.03	12.47	15.43	382.7	13.68	85.34	132.1	5.8	3.8	6.5
91	0.520	7.04	49.82	37.68	18.96	482.2	21.63	322.4	197.9	4.6	6.0	8.4
92	0.122	5.20	35.12	21.01	17.08	627.8	10.42	150.3	150.6	7.2	4.5	8.1

TABLA XI.- Resultados obtenidos para el cuarto muestreo

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$									% H	% MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ^{III}	Mn	Ni	Pb	Zn			
1	0.057	24.70	31.10	68.98	46.76	663.5	31.48	170.0	84.81	4.2	5.0	6.0
2	0.299	23.54	53.01	69.01	40.97	649.1	48.43	312.2	117.7	5.4	9.3	6.3
3	0.001	17.63	26.65	33.03	37.79	575.2	30.80	28.27	58.90	2.8	6.6	5.9
4	nd	17.92	24.51	38.75	39.83	560.3	26.48	37.95	68.00	2.4	5.9	6.5
5	nd	17.99	22.04	38.49	34.87	551.5	29.00	19.57	68.27	2.0	2.7	5.7
6	1.059	13.48	92.19	65.76	20.64	604.6	83.25	811.9	918.8	9.2	6.5	7.4
7	0.025	18.65	36.57	42.95	34.07	542.1	43.22	220.3	98.17	3.2	11.4	4.4
8	0.067	13.42	53.65	63.06	32.25	414.8	38.29	294.7	148.7	5.6	7.5	4.6
9	0.067	19.89	39.39	58.79	36.33	673.5	111.7	320.1	111.5	2.6	8.2	6.9
10	0.956	34.40	159.6	66.63	34.97	849.6	111.4	1241	478.7	7.2	5.2	6.9
11	0.111	17.16	57.83	42.83	38.54	560.9	21.70	93.41	80.31	1.6	7.2	6.9
12	0.303	18.04	29.84	38.58	40.63	741.9	58.64	175.7	84.90	7.0	5.2	5.9
13	0.063	17.69	25.46	42.89	39.57	672.8	30.89	100.2	71.15	1.8	6.3	7.5
14	0.010	16.47	21.66	32.87	44.09	651.0	30.87	23.78	69.75	1.4	5.3	6.3
15	nd	18.12	18.32	39.19	37.78	618.9	31.64	19.72	71.50	2.0	5.1	5.8
16	0.070	28.89	35.92	48.64	50.67	1124	86.30	169.5	116.0	10.8	7.2	5.6
17	0.204	19.19	26.91	53.06	38.33	557.0	33.18	138.6	91.90	6.4	5.3	5.7
18	0.410	23.17	24.98	55.07	38.64	410.9	50.96	160.5	289.9	5.7	5.2	6.0
19	0.006	16.09	26.04	43.88	38.92	799.2	26.73	23.25	60.41	8.5	5.8	5.1
20	0.010	14.28	23.57	45.15	37.48	714.6	25.62	17.23	64.27	12.3	8.0	4.9
21	0.009	15.94	25.82	38.40	38.59	687.6	24.10	17.56	59.36	11.6	7.6	4.9
22	0.003	12.35	26.36	40.18	45.79	725.9	27.15	18.02	63.28	8.7	10.3	4.6
23	0.009	15.77	25.91	38.50	37.44	828.4	24.18	17.47	68.29	9.4	8.2	4.5
24	nd	15.58	24.32	33.00	37.74	818.3	23.89	28.50	63.41	6.4	7.5	4.7
25	nd	14.26	26.16	38.78	40.40	825.4	26.86	17.11	64.83	5.2	7.2	4.6
26	nd	13.55	25.90	32.12	44.61	440.9	29.00	17.99	63.98	7.4	7.8	4.6
27	0.523	5.50	67.47	33.45	20.38	310.2	26.78	486.2	274.9	5.2	4.4	7.3
28	0.507	5.61	72.33	33.35	27.20	220.1	29.08	1282	290.1	7.8	5.8	7.8
29	0.297	5.36	88.77	32.86	15.09	330.0	36.92	348.2	240.0	4.4	2.3	8.1
30	0.175	4.03	31.03	17.90	17.25	374.2	12.15	125.6	178.6	5.7	8.2	7.2
31	0.087	3.07	28.41	20.84	17.65	351.3	11.85	30.58	99.23	6.1	8.2	7.0
32	0.702	6.88	60.54	33.30	20.38	372.5	24.05	821.2	442.5	5.8	9.2	7.2
33	0.497	6.98	52.80	32.85	17.39	407.1	24.51	597.8	276.6	2.4	5.5	6.9
34	0.456	5.39	64.36	28.06	20.73	451.5	26.92	500.1	256.3	2.8	5.7	7.3
35	0.770	6.23	71.20	37.84	16.68	304.1	31.01	449.1	249.2	4.8	1.6	7.8
36	0.448	4.95	71.56	37.92	13.20	261.7	23.98	368.6	323.5	4.0	3.2	7.9
37	0.280	3.18	11.71	13.90	17.32	130.3	9.28	65.54	43.48	6.0	10.5	6.2
38	0.212	6.98	51.69	15.67	20.25	589.6	14.94	350.3	172.4	3.0	12.3	6.0
39	0.107	7.06	46.95	14.44	19.99	612.1	12.68	335.6	163.9	4.6	12.6	6.1
40	0.060	7.14	43.05	14.21	19.73	573.3	10.68	328.6	139.3	5.6	12.6	6.1
41	0.441	6.68	58.01	19.62	18.86	451.9	14.53	241.9	215.6	2.4	8.4	6.5
42	0.032	6.14	26.95	15.91	23.99	524.8	10.03	120.4	96.08	9.4	5.1	7.1
43	0.156	7.27	41.74	16.17	26.94	859.2	14.68	235.1	151.7	8.2	7.6	8.0
44	0.144	7.07	40.32	17.32	25.82	845.5	14.63	234.4	151.2	13.0	6.9	7.9
45	0.191	7.82	39.60	16.76	24.34	830.3	11.98	239.3	148.5	12.8	7.3	8.1
46	0.060	4.25	21.73	11.67	17.58	238.2	9.00	83.22	63.26	10.4	9.0	6.1

TABLA XI.- Resultados obtenidos para el cuarto muestreo (continuación)

MUESTRA	Concentración $\mu\text{g.g}^{-1}$									% H	%MO	pH
	Cd	Co	Cu	Cr	Fe ^o	Mn	Ni	Pb	Zn			
47	0.102	7.62	30.57	17.67	22.62	532.4	11.93	101.4	95.48	10.8	6.3	6.8
48	0.246	10.22	42.38	24.05	26.73	691.9	16.85	221.4	116.8	7.9	5.9	6.4
49	0.152	6.48	31.35	18.77	26.73	691.4	12.24	136.8	122.7	11.6	9.1	6.2
50	0.168	5.84	27.04	16.56	23.66	515.6	9.65	107.0	92.98	3.2	5.2	7.1
51	0.911	7.34	115.0	32.88	22.60	514.7	16.82	474.8	364.5	3.8	6.9	7.4
52	0.463	5.39	87.66	17.60	19.01	445.9	19.09	362.1	293.5	2.0	7.3	7.7
53	0.458	8.19	71.42	25.85	27.00	721.3	23.94	377.1	229.7	2.6	8.6	7.0
54	0.411	5.71	46.28	16.34	19.20	593.6	12.90	171.8	178.1	12.6	9.9	6.0
55	0.133	8.14	147.4	17.92	24.31	497.2	11.97	367.2	151.0	3.2	6.8	7.1
56	0.131	9.43	47.30	29.67	28.45	735.6	12.00	192.1	132.0	2.8	6.9	6.7
57	0.190	7.97	40.87	20.78	23.13	532.9	11.98	147.7	193.3	3.8	6.4	7.3
58	0.330	6.46	63.89	18.55	19.72	446.3	12.01	391.5	200.3	6.0	7.7	5.4
59	0.374	7.78	55.18	25.95	19.79	492.0	16.86	277.7	266.2	14.8	10.0	6.5
60	0.815	6.89	121.0	27.16	21.75	601.0	12.12	515.5	418.4	4.2	7.7	7.2
61	0.210	5.82	42.94	37.76	19.46	319.2	15.18	478.5	307.9	9.6	8.6	6.7
62	0.431	6.31	87.95	25.89	19.69	559.5	12.80	345.0	368.5	7.2	8.2	6.2
63	0.512	7.18	84.83	25.87	20.06	537.7	15.40	343.2	358.5	8.3	7.9	6.2
64	0.547	6.42	87.40	25.95	19.24	493.5	23.48	343.2	355.3	11.2	9.0	6.0
65	0.374	6.16	71.19	22.38	17.71	407.8	12.17	331.5	255.6	9.2	7.2	6.8
66	0.543	6.87	103.9	56.53	18.38	316.1	28.90	656.4	305.6	2.2	5.7	7.9
67	0.294	7.11	65.45	24.71	22.05	580.5	14.70	245.6	256.6	1.6	6.4	6.6
68	0.164	6.86	37.57	18.72	21.39	398.1	13.09	159.0	159.9	5.8	8.8	5.7
69	0.466	4.50	77.09	21.86	15.54	307.7	14.49	324.5	250.5	2.8	6.2	7.1
70	0.410	5.97	61.08	22.30	22.07	453.2	16.72	284.6	225.3	3.8	7.9	7.0
71	0.345	5.49	59.05	20.60	21.64	404.2	14.47	245.6	201.2	5.4	5.7	6.9
72	0.040	14.81	47.24	43.66	45.89	901.0	28.70	74.96	109.1	9.0	7.7	7.2
73	0.120	12.81	46.79	53.46	39.41	736.3	28.43	82.76	123.1	6.0	7.2	6.0
74	0.583	4.87	65.49	23.07	16.34	298.6	19.29	301.1	187.0	2.8	5.1	7.4
75	0.097	8.09	25.66	29.10	26.22	384.6	14.39	46.94	96.31	2.7	6.6	7.6
76	0.434	7.51	74.06	26.49	25.35	788.7	31.96	207.2	268.4	2.8	7.9	6.8
77	0.418	7.91	53.56	21.41	23.99	672.8	20.79	226.0	193.3	5.2	7.2	6.8
78	0.301	6.78	48.61	22.13	26.64	709.5	12.67	161.8	193.8	2.6	7.9	7.0
79	0.230	5.96	43.01	20.49	23.10	476.6	26.64	140.2	194.6	2.8	8.1	6.8
80	0.182	5.81	38.42	18.08	21.96	455.1	13.18	166.4	116.5	3.9	10.5	7.6
81	0.210	4.11	28.16	19.47	18.25	384.0	8.99	120.2	180.4	5.8	8.1	7.9
82	0.101	3.73	15.66	17.47	14.59	291.5	11.42	107.9	97.44	2.8	6.9	6.4
83	0.089	7.27	20.69	20.81	28.21	607.4	9.81	116.5	126.2	2.0	8.0	6.5
84	0.012	6.98	22.00	21.67	28.65	590.5	10.45	112.0	126.4	4.8	8.1	6.2
85	0.013	7.91	21.62	22.20	29.56	616.8	11.09	110.0	119.1	8.6	7.6	6.6
86	0.230	4.00	55.69	28.19	20.28	326.6	19.04	230.6	379.6	7.4	10.0	7.5
87	0.150	3.26	37.05	20.24	19.87	241.1	13.73	161.4	176.8	10.2	10.3	5.3
88	1.527	5.27	175.5	55.74	22.47	414.3	23.92	956.9	674.1	8.0	12.0	7.5
89	0.395	5.46	129.0	18.35	19.34	514.7	13.99	599.0	242.6	5.0	9.9	6.2
90	0.108	6.66	23.37	10.87	12.72	375.1	11.53	79.93	97.08	4.6	2.9	6.0
91	0.648	6.76	56.21	31.42	20.32	469.8	21.57	309.5	226.5	2.7	6.3	7.5
92	0.241	5.19	28.62	19.67	19.97	654.6	13.61	140.8	126.2	3.6	5.6	7.5

A continuación se muestra un resumen de los parámetros estadísticos clásicos calculados para los datos de cada muestreo (Tabla XII).

TABLA XII.- Resumen de los parámetros estadísticos clásicos para los resultados obtenidos en cada muestreo

VARIABLE		Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)			Σ	%CV	Σ^2
		MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIA			
M	Cd	nd	0.92	0.24	0.22	91	0.05
	Co	2.01	31.51	8.81	6.50	74	42.29
	Cu	9.06	157.5	50.17	31.33	62	981.7
	Cr	13.39	66.58	30.30	12.19	40	148.6
	Fe ^(?)	8.60	44.08	24.44	8.34	34	69.63
	Mn	139.9	1224	494.6	183.8	37	33777
	Ni	6.49	125.8	22.35	19.30	86	372.6
	Pb	17.10	1426	238.7	220.1	92	48460
	Zn	52.06	988	197.4	142.7	72	20364
	% H	2.0	29.6	15.5	5.5	35	30.1
I	% MO	2.2	15.5	9.3	3.0	33	9.2
	pH	5.3	8.6	7.2	0.8	12	0.7
M	Cd	nd	1.45	0.26	0.24	92	0.06
	Co	2.81	26.63	8.14	5.13	63	26.33
	Cu	15.53	186.13	54.23	33.73	62	1137
	Cr	16.53	71.60	33.25	13.03	39	169.7
	Fe ^(?)	13.05	47.95	25.36	8.31	33	69.43
	Mn	141.4	1117	481.3	165.9	34	27523
	Ni	5.10	119.7	23.66	20.37	86	414.9
	Pb	17.19	1619	238.4	250.9	105	62937
	Zn	55.24	998	189.1	136.4	74	18596
	% H	1.4	35.6	11.9	6.8	56	46.3
II	% MO	1.1	13.2	7.0	2.1	30	4.4
	pH	4.5	8.7	6.9	0.9	13	0.8
M	Cd	nd	1.40	0.22	0.21	96	0.04
	Co	3.04	41.91	8.99	6.64	73	44.04
	Cu	9.95	268.06	55.10	40.01	72	1601
	Cr	12.47	74.82	33.32	15.23	46	232.1
	Fe ^(?)	15.38	56.10	25.37	8.36	33	69.88
	Mn	110.6	1315	496.2	189.9	38	36077
	Ni	6.39	163.2	26.74	25.36	95	643.2
	Pb	17.00	1591	246.8	239.5	97	57377
	Zn	36.46	1183	194.1	152.0	78	23100
	% H	2.8	29.0	11.4	4.9	43	24.3
III	% MO	1.9	12.1	6.7	1.9	28	3.6
	pH	4.3	8.5	7.2	0.8	12	0.7

TABLA XII.- Resumen de los parámetros estadísticos clásicos para los resultados obtenidos en cada muestreo (continuación)

VARIABLE		Concentración (μg.g ⁻¹)			Σ	%CV	Σ ²
		MÍNIMO	MÁXIMO	MEDIA			
M	Cd	nd	1.52	0.27	0.28	100	0.07
	Co	3.07	34.40	9.88	6.20	63	38.49
U	Cu	11.71	175.4	51.48	31.97	62	1022
E	Cr	10.87	69.01	30.75	14.32	46	205.1
S	Fe ^(*)	12.72	50.67	26.67	9.34	35	87.3
T	Mn	130.3	1123	543.4	182.8	34	33411
R	Ni	8.99	111.6	24.16	18.91	78	357.5
E	Pb	17.11	1282	254.5	236.1	93	55726
O	Zn	43.48	918.8	189.9	136.6	72	18650
IV	% H	1.4	14.8	5.8	3.2	56	10.5
	% MO	1.6	12.6	7.3	2.1	29	4.6
	pH	4.4	8.1	6.6	0.9	14	0.9

 σ : desviación estándar

% CV: % de coeficiente de variación

 σ^2 : varianza^(*): expresado en $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$

% MO: % de materia orgánica

% H: % de humedad

nd: no detectado ($< 2\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

Considerando todos los muestreos, se observa que los niveles encontrados para el cadmio van de $< 2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (nd) a $1.52 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, con una concentración media de $0.23 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Valores comprendidos en el rango normal establecido por BOWEN (1979) de $0.01\text{-}2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

Para el cobalto se obtiene un contenido medio de $9.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y un intervalo amplio de concentraciones, de $2.10\text{-}41.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, pero dentro del rango normal de $0.5\text{-}65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Sin embargo contenidos entre 25 y $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ son críticos, ya que pueden producir toxicidad a las plantas (BOWEN, 1979).

En el caso del cobre las muestras presentan contenidos entre 9.06 y $268.1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (valor medio $52.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$), por lo que se llega a sobrepasar ligeramente el intervalo normal en suelos de $2\text{-}250 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; si bien, concentraciones en el rango $60\text{-}125 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ son consideradas como críticas (BOWEN, 1979; KABATA-PENDIAS *et al.*, 1990).

El cromo está presente desde 10.87 a $74.82 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, con un contenido medio de $31.0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, concentraciones inferiores al intervalo crítico establecido por BOWEN (1979) de $75\text{-}100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. El contenido normal de cromo en suelos varía entre 5 y $1500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

El hierro es uno de los constituyentes mayoritarios del suelo, presentando las muestras analizadas concentraciones entre 8.60 y 56.01 mg.g⁻¹, y un valor medio de 25.0 mg.g⁻¹. En general, los suelos tienen un contenido muy variable de hierro que oscila entre los 200 µg.g⁻¹ y el 10% (NAVARRO-PEDREÑO *et al.*, 1993).

Para el manganeso se observa un amplio rango de concentraciones: 110.6-1315 µg.g⁻¹ (contenido medio 490.0 µg.g⁻¹), no llegando a alcanzar concentraciones críticas (1500-3000 µg.g⁻¹). El contenido normal en suelos varía desde 20 a 10000 µg.g⁻¹ (BOWEN, 1979).

El contenido medio de níquel en las muestras es de 24.0 µg.g⁻¹ y su intervalo de concentraciones de 5.10-163.2 µg.g⁻¹, por lo que se llega a superar el nivel crítico de 100 µg.g⁻¹. BOWEN (1979) señala como intervalo normal 2-750 µg.g⁻¹, mientras NAVARRO-PEDREÑO *et al.* (1993) recogen 5-2000 µg.g⁻¹ y consideran 35 µg.g⁻¹ como valor medio.

El contenido de plomo en las muestras va desde 17.10 a 1620 µg.g⁻¹, alcanzándose concentraciones muy superiores al intervalo normal y al crítico, de 2-300 µg.g⁻¹ y 100-400 µg.g⁻¹, respectivamente (BOWEN, 1979; KABATA-PENDIAS *et al.*, 1992). Como valor medio normal se establece 10-15 µg.g⁻¹, concentración muy inferior al obtenido en este estudio 240.0 µg.g⁻¹.

Por último, para el zinc se obtienen entre 36.46 y 1183 µg.g⁻¹, con un valor medio de 193.0 µg.g⁻¹. Se considera como contenido normal 1-900 µg.g⁻¹, siendo críticas concentraciones entre 70 y 400 µg.g⁻¹ (BOWEN, 1979).

En todos los estudios de este tipo, es importante tener en cuenta la composición del sustrato geológico en el que se ha desarrollado el suelo. En este sentido, MACÍAS *et al.* (1993) analizan numerosas muestras de la Provincia de La Coruña para determinar la influencia del material geológico y detectar posibles anomalías en el contenido de metales pesados en horizontes superficiales. Basándose en los resultados obtenidos por dichos autores, los suelos objeto de estudio en el presente trabajo se han desarrollado fundamentalmente sobre el tipo litológico de esquistos y gneises básicos, considerando principalmente las muestras de la zona 1.

Las concentraciones medias de metales pesados en las muestras analizadas reflejan resultados análogos a los presentados por estos autores, en este tipo de suelo.

Si bien, en este estudio se alcanzan cantidades máximas superiores debido a que MACÍAS *et al.* (1993) no muestrean puntos tan próximos a posibles focos contaminantes.

BOLUDA *et al.* (1988) estudian suelos de una comarca de Valencia obteniendo niveles muy superiores para el Cd ($<4.9 \mu\text{g.g}^{-1}$), similares para el Co y Cr e inferiores para el Ni, Pb y Zn.

Al comparar estos resultados con los niveles de elementos metálicos en suelos de Gran Bretaña presentados por THORNTON (1990) se observa que las muestras analizadas presentan valores medios más altos para el Cu, Cr, Fe, Ni, Pb y Zn, aunque en dicho estudio obtienen niveles máximos mayores para el Co ($2844 \mu\text{g.g}^{-1}$), Pb ($3369 \mu\text{g.g}^{-1}$) y Zn ($2119 \mu\text{g.g}^{-1}$). En el caso del Cd y Co los contenidos obtenidos en este trabajo son ligeramente inferiores y mucho más bajos para el Mn.

POUYAT *et al.* (1991) analizan suelos de distintas zonas de Nueva York, alcanzando niveles medios análogos para el Co, Mn, Ni y Cr, e inferiores para el Cu, Pb y Zn.

Para evaluar, con mayor facilidad, la existencia de diferencias entre los contenidos metálicos de las distintas zonas objeto de estudio, al igual que las posibles variaciones estacionales, en las Figuras 14-22 se representan los resultados obtenidos para todas las muestras y muestreos, para cada elemento.

Se aprecia, para el cadmio, que los niveles más altos corresponden a la zona 2 (Jardines), aunque tanto en la zona 1 (Autopista) como en la 2 destacan algunas muestras con respecto a las demás dados sus elevados contenidos en dicho elemento. Las muestras nº 6 y 10, de la zona 1, presentan concentraciones igualmente altas de los demás metales, por lo que cabría pensar en una acumulación metálica en estos puntos de muestreo debido a la inclinación del terreno, concentración de las partículas de la superficie de la calzada, etc.

En cuanto a las muestras de la zona 1 con mayores contenidos en cadmio se localizan en la subzona 2a (Avenida de Alfonso Molina), la cual registra una circulación media diaria de vehículos de 70.000 vpd, y son concretamente los puntos 32 y 33: situados paralelamente uno de otro y próximos a dos paradas de buses, respectivamente. El intervalo de concentración de cadmio en los suelos de esta subzona es de $0.3\text{--}0.9 \mu\text{g.g}^{-1}$.

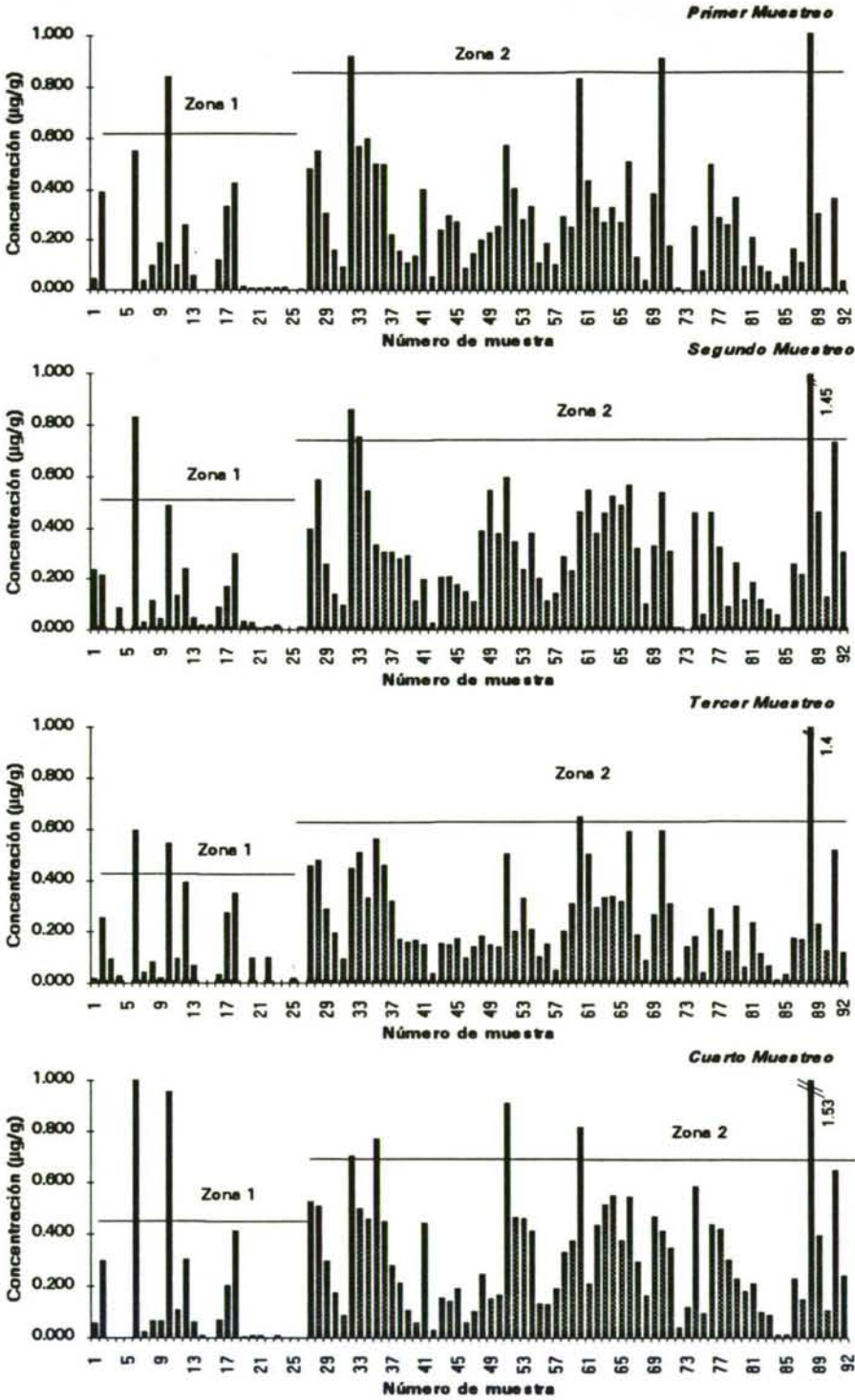


Figura 14.- Resultados obtenidos para el cadmio

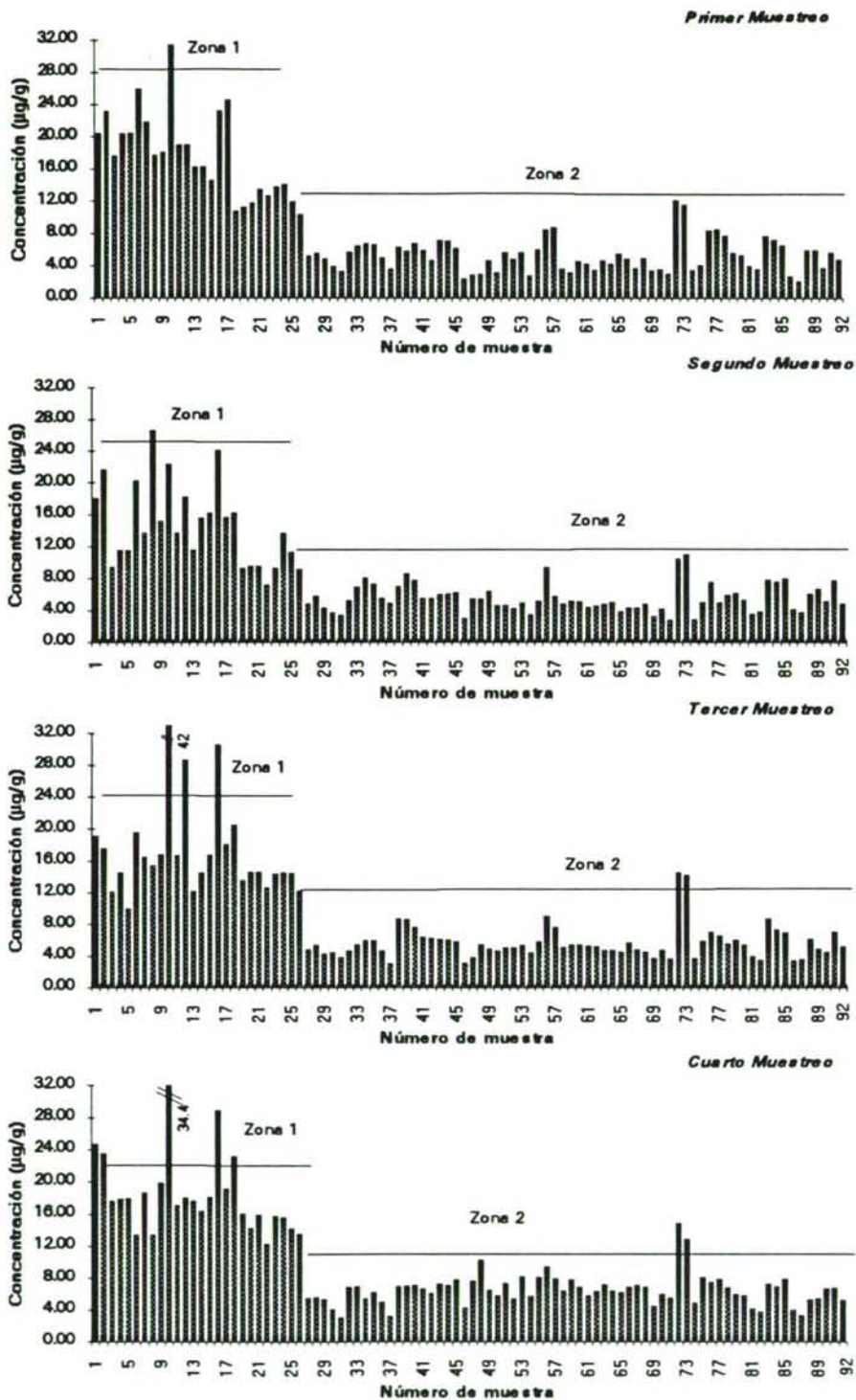


Figura 15.- Resultados obtenidos para el cobalto

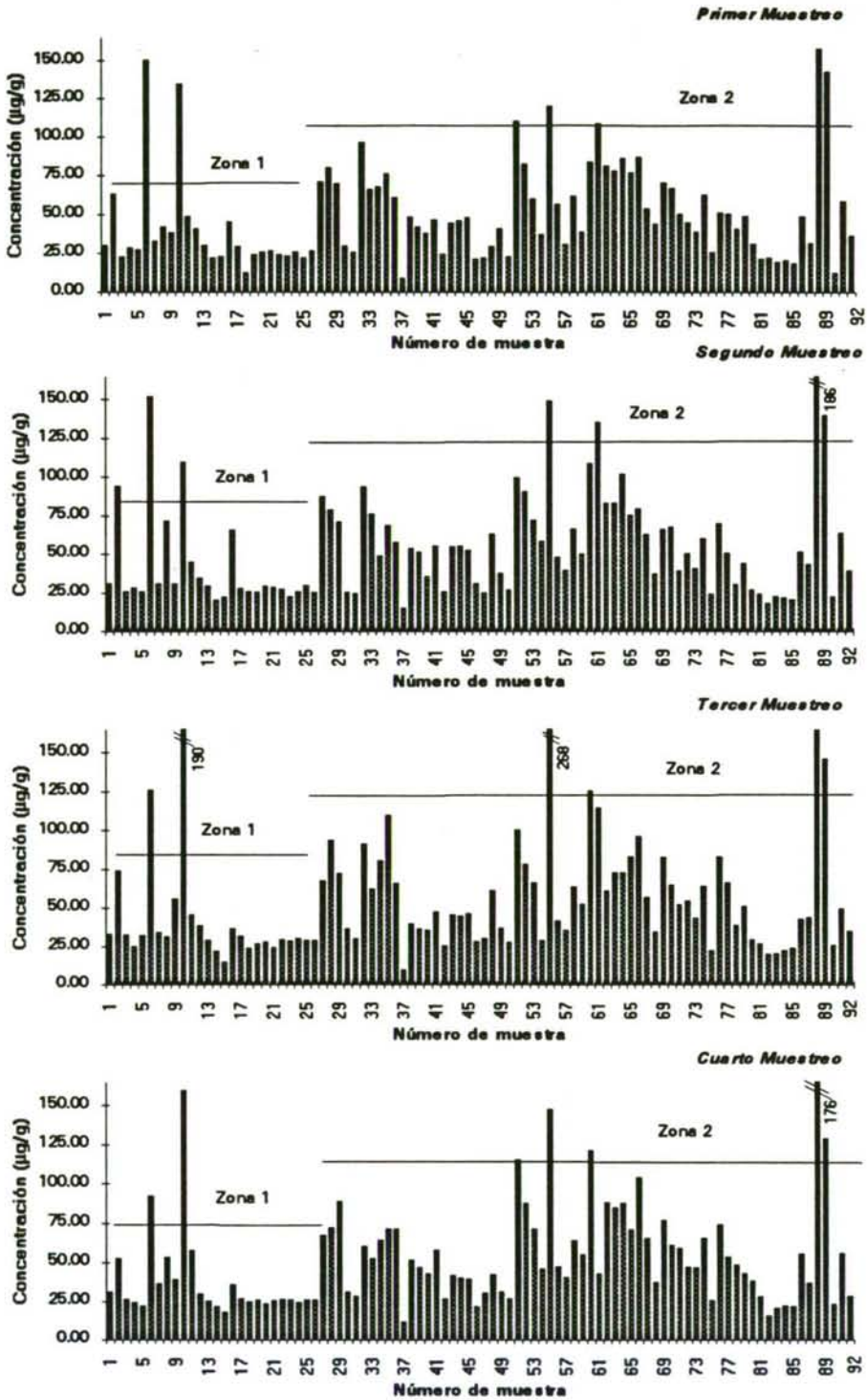


Figura 16.- Resultados obtenidos para el cobre en todos los muestreos

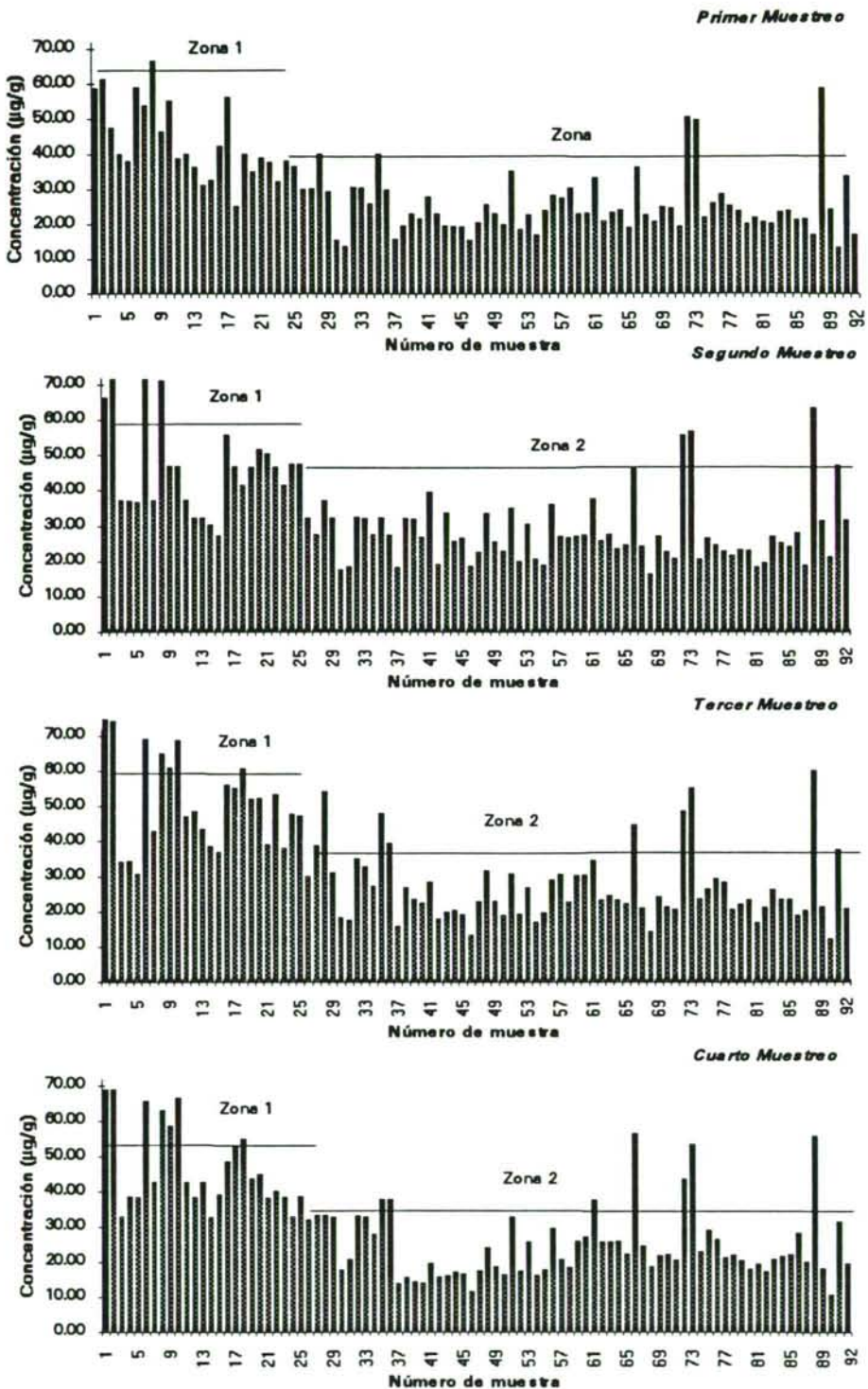


Figura 17.- Resultados obtenidos para el cromo en todos los muestreos

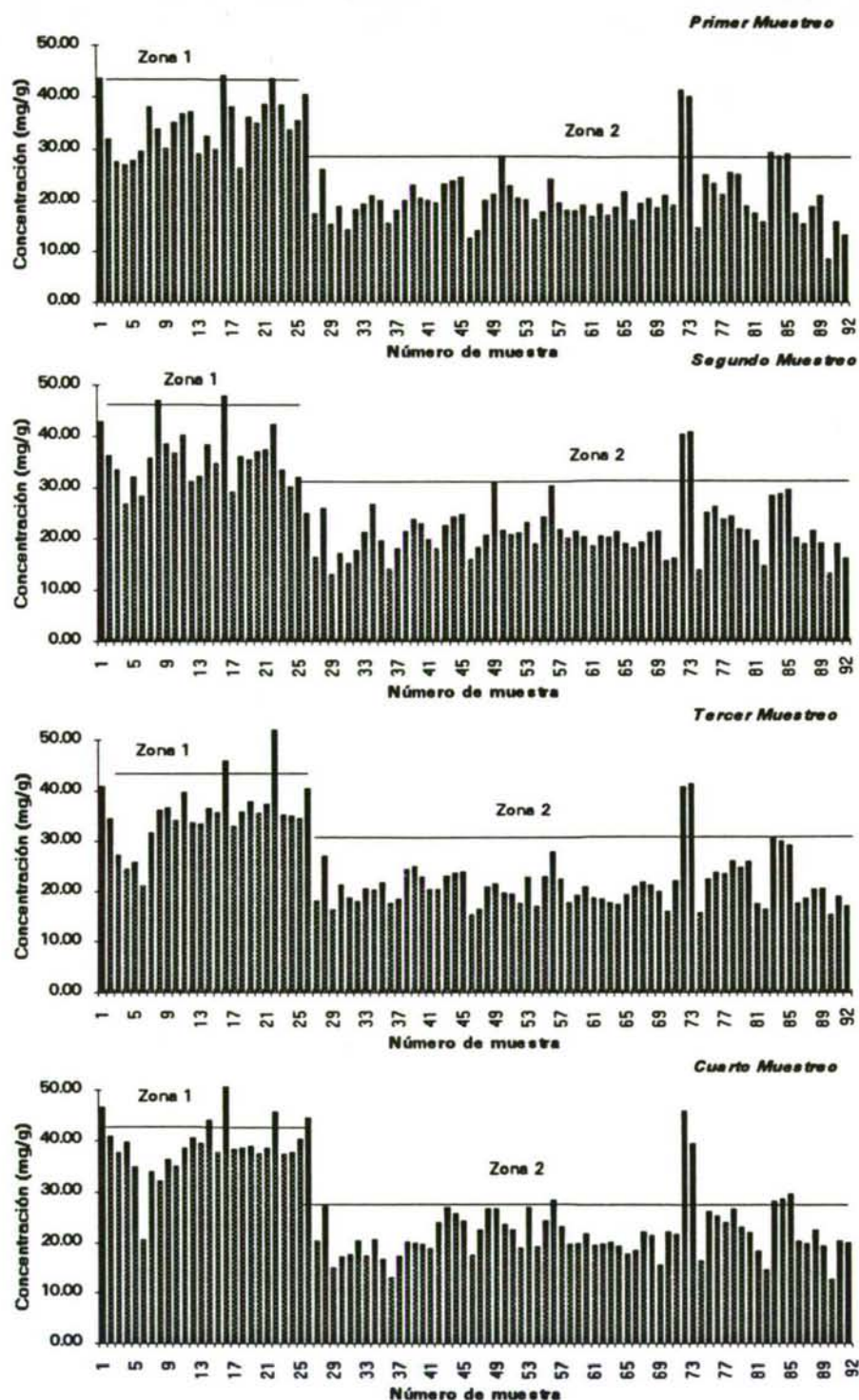


Figura 18.- Resultados obtenidos para el hierro en todos los muestreos

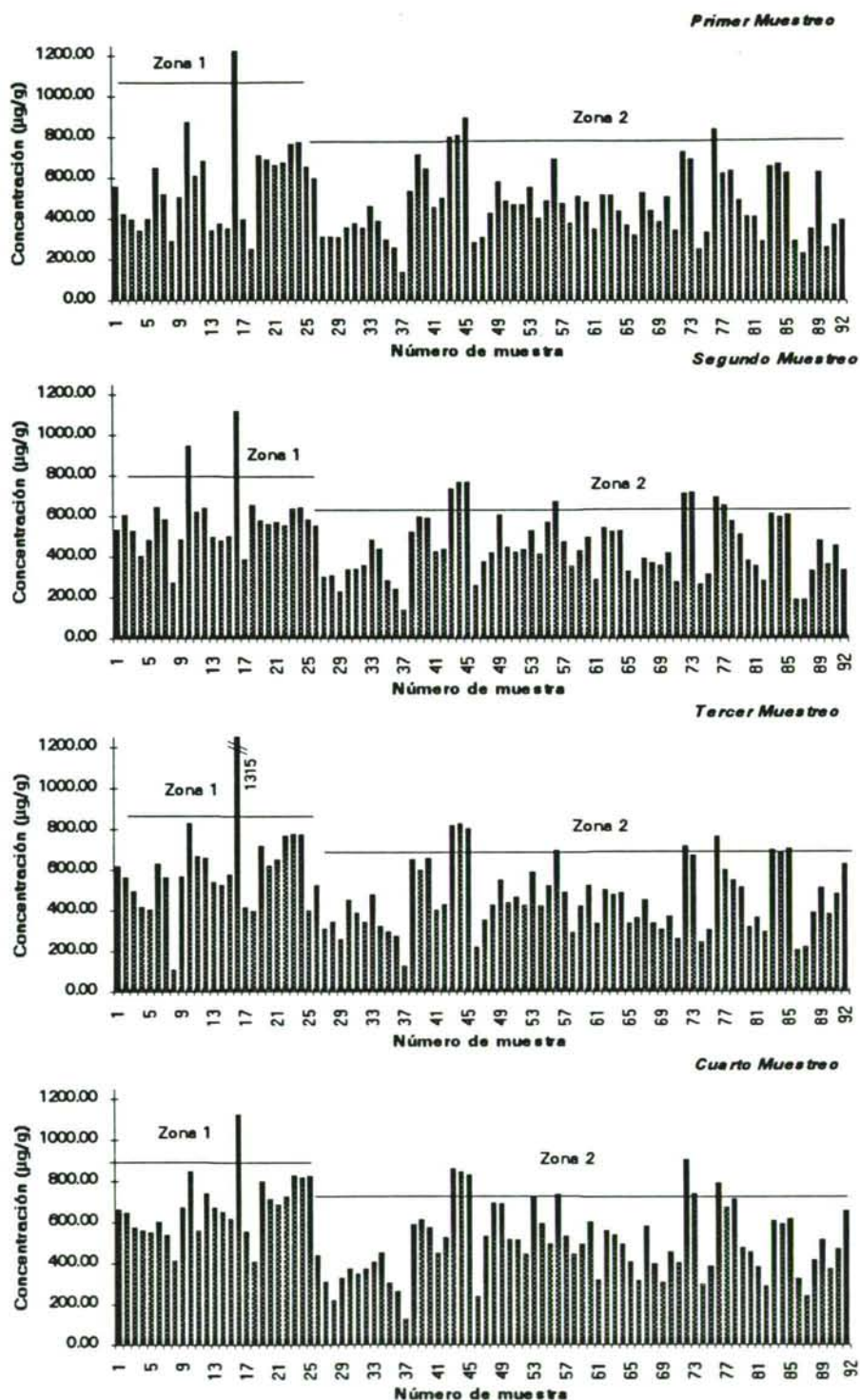


Figura 19.- Resultados obtenidos para el manganeso en todos los muestreos

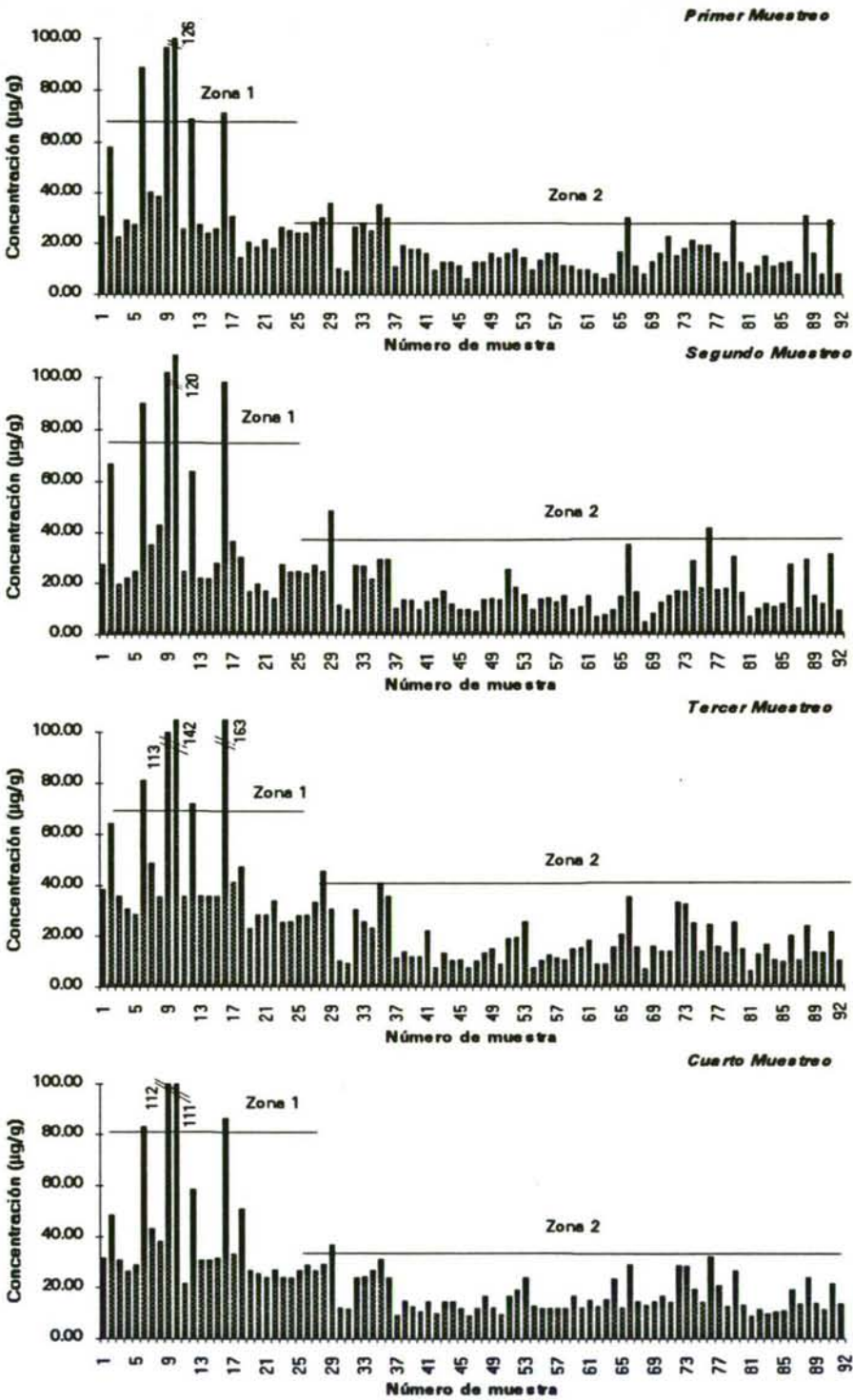


Figura 20.- Resultados obtenidos para el níquel en todos los muestreos

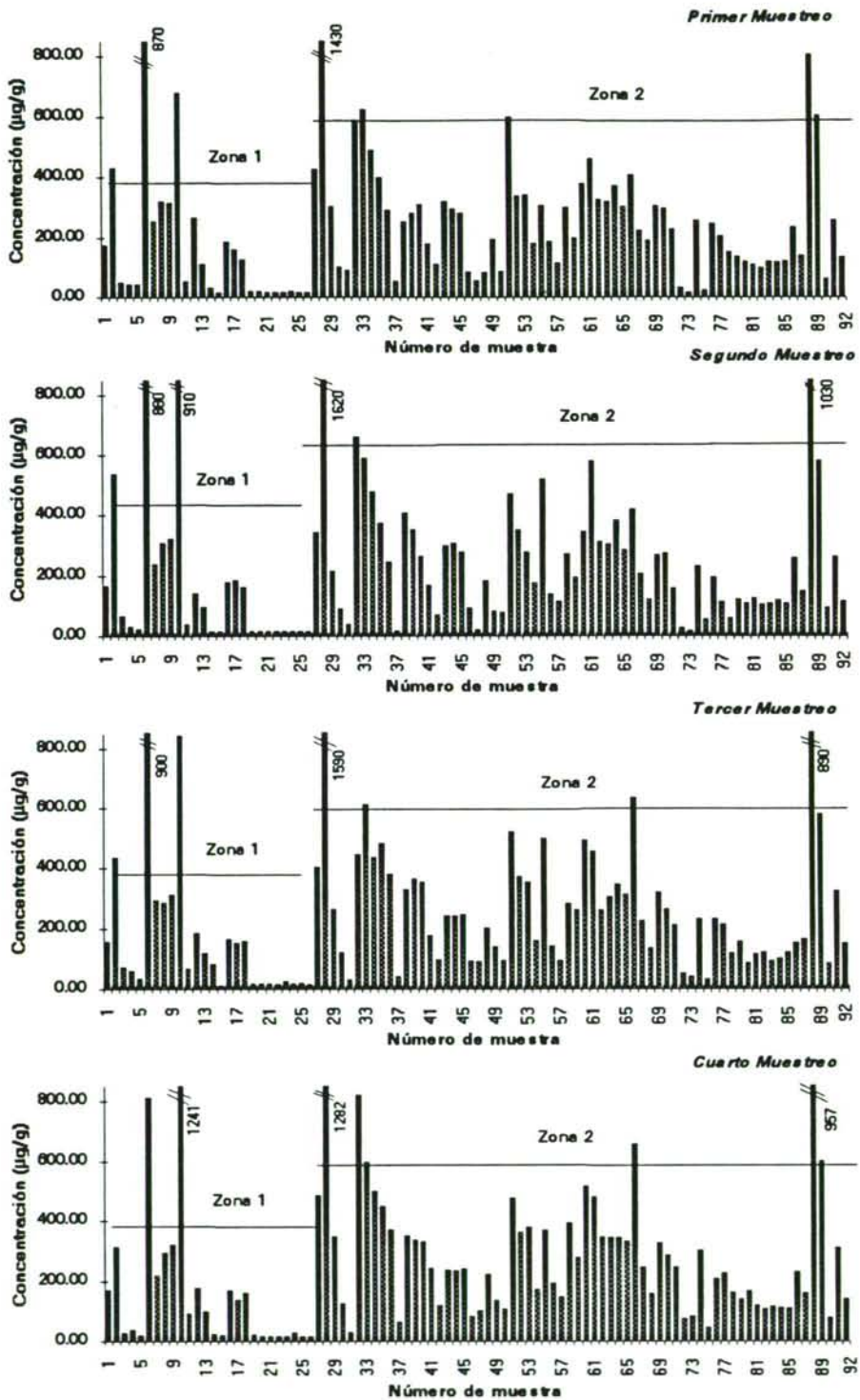


Figura 21.- Resultados obtenidos para el plomo en todos los muestreos

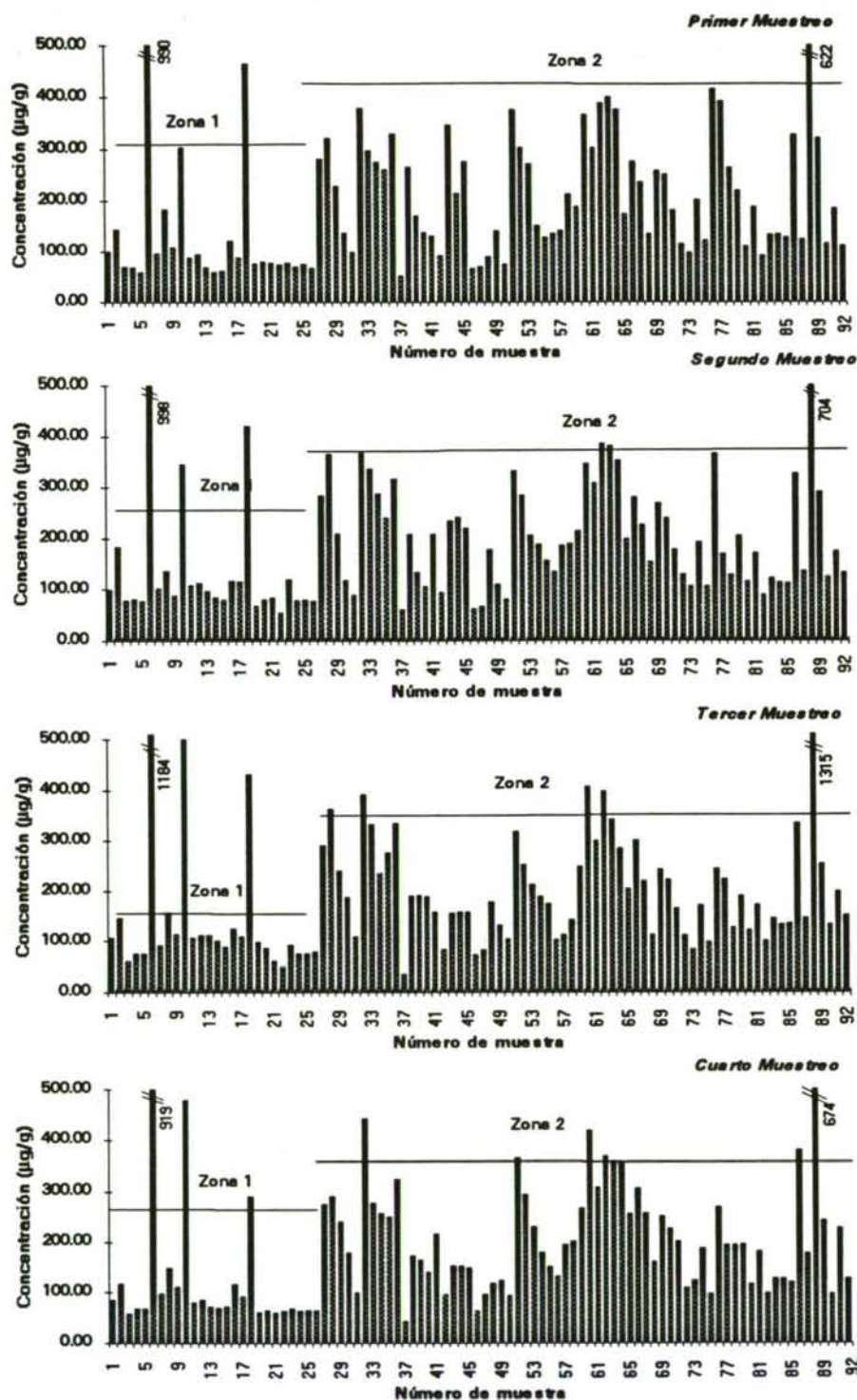


Figura 22.- Resultados obtenidos para el zinc en todos los muestreos

En la subzona 2b (Jardines de la ciudad) destaca la muestra n° 88, que si bien está localizada en una calle de circulación media (8.128 vpd), este suelo no es removido con frecuencia y presenta una gran compactación, lo que favorece la acumulación metálica en su capa superficial.

En la Figura 15 se observa una clara división de las muestras en dos grandes bloques, en función de sus contenidos en **cobalto**, y los cuales se corresponden, precisamente, a las dos zonas inicialmente establecidas (1 y 2). Esto está justificado por el hecho de que el cobalto en los suelos es muy variable y depende siempre de los materiales de origen.

Dentro de la zona 1, las muestras n° 10 y 16 presentan contenidos de cobalto superiores a la media de esta zona, al igual que de otros metales. Tal como se ha señalado, los suelos de la zona 1 están desarrollados sobre esquistos y gneises básicos. El contenido medio, $\sim 20 \mu\text{g.g}^{-1}$, es similar al encontrado por MACÍAS *et al.* (1993) de $35 \mu\text{g.g}^{-1}$, aunque estos autores presentan un amplio rango ($8\text{-}105 \mu\text{g.g}^{-1}$). ALLOWAY (1990) señala que los suelos de este tipo suelen tener contenidos de cobalto entre 30 y $45 \mu\text{g.g}^{-1}$. En la zona 2 las muestras n° 72 y 73 se diferencian del resto de este grupo de suelos, asemejándose más a los de la zona 1. Se corresponden a jardines de reciente creación.

En el caso del **cobre** las muestras de la zona 2 (ciudad) presentan concentraciones superiores a las de la zona 1 (autopista), aunque las muestras n° 6 y 10 tienen niveles muy altos, al igual que de otros metales, como ya se indicó (Figura 16).

En la zona 2 sobresalen varias muestras. Las n° 55 y 89, que también poseen elevados contenidos de plomo, no disponiéndose de datos sobre la intensidad de tráfico en esta zona. Las muestras 60 y 61 situadas en el Jardín de Méndez Núñez, cuyas calles circundantes registran entre 35.000 y 76.000 vpd, y presentan altas concentraciones de plomo. Y por último la muestra n° 88, de características particulares ya comentadas, que igualmente tiene un contenido muy alto de plomo ($\sim 1000 \mu\text{g.g}^{-1}$) y también de zinc ($\sim 650 \mu\text{g.g}^{-1}$). Este metal se asocia principalmente al desgaste de piezas metálicas de los vehículos y al líquido del radiador (LAGERWERFF *et al.*, 1970; AMRHEIN *et al.*, 1990).

Para el **cromo**, en general, la zona 1 alcanza un valor medio más alto (Figura

17). Dentro de ella algunas muestras poseen contenidos superiores a esta media, correspondiéndose a las ya señaladas para otros elementos (6 y 10). En la zona 2 la muestra n° 66 presenta un elevado contenido de este metal, al igual que de plomo y cobre, la cual ha sido tomada a 2 m de una calle con 35.000 vpd. La muestra 88, nuevamente se destaca con un nivel alto de cromo. Al igual que en el caso del cobalto, las muestras n° 72 y 73 poseen contenidos de cromo análogos a los suelos de la zona 1. NAVARRO-PEDREÑO *et al.* (1993) señalan que la concentración de este metal está determinada por la roca madre, aunque debido a su amplio uso en procesos industriales es muy susceptible de introducirse en el sistema suelo-planta.

Si se compara su distribución en las muestras con la de otros metales se observa que es semejante a la del Cd, Cu y Pb, por lo que se puede considerar una influencia de la intensidad de la circulación automovilística en sus contenidos. Este elemento se relaciona con el desgaste de piezas metálicas de los vehículos (AMHREIN *et al.*, 1990)

Los resultados obtenidos para el hierro revelan una diferenciación entre los dos grandes grupos de muestras estudiadas, de manera análoga a lo observado en el caso del cobalto (Figura 18). HAMILTON (1994) indica que estos dos elementos están principalmente relacionados con el material originario del suelo y, a su vez, íntimamente entre ellos. Señala que las mayores concentraciones de cobalto se presentan en aquellas rocas enriquecidas en hierro.

La zona 1 registra los contenidos más elevados de hierro (al igual que de cobalto), destacando la muestra 16 con 45 mg.g^{-1} ($\sim 30 \text{ } \mu\text{g.g}^{-1}$ de Co). En la zona 2, las muestras 72 y 73 tienen una concentración alta de hierro ($\sim 40 \text{ mg.g}^{-1}$), asemejándose a los contenidos de la zona 1, tal como ocurría para sus contenidos de cobalto. Y las muestras ubicadas en el interior del Parque de Santa Margarita (n° 83, 84, 85) también presentan niveles de hierro superiores al resto de las muestras de esta zona ($\sim 30 \text{ mg.g}^{-1}$). Por lo que se puede considerar un origen litológico común para las muestras señaladas.

Todos los suelos analizados presentan contenidos análogos de manganeso (Figura 19). Destacar las muestras 10 y 16 con las máximas concentraciones (800-1300 $\mu\text{g.g}^{-1}$), al igual que para otros metales.

No se aprecia una relación directa entre este elemento y el tráfico rodado, a

pesar de su utilización como aditivo en los carburantes. Esto puede deberse a la abundancia del mismo en los suelos, lo que impide la apreciación de incrementos de sus niveles en suelos tan claramente como en el caso del plomo. Estos resultados están en concordancia con los alcanzados por GARCÍA *et al.* (1994) quienes analizan muestras de suelos de Guipúzcoa próximos a vías de circulación de distintas características. Sin embargo, WARD (1990b) obtiene mayores concentraciones de manganeso en suelos próximos a autovías a medida que aumenta la intensidad del tráfico de vehículos.

Se observa un comportamiento análogo del níquel con el cobalto e hierro (Figura 20). BOLUDA *et al.* (1988) señalan que existe una gran similitud en la distribución general del níquel, cobalto e hierro en la corteza terrestre, estando el níquel fuertemente asociado en los suelos a los óxidos de hierro. Las muestras de la zona 1 presentan contenidos superiores de níquel que las de la zona 2, siendo las nº 6, 9, 10 y 16 las que poseen las mayores concentraciones.

Para el plomo se obtienen concentraciones muy variables en las muestras de ambas zonas (Figura 21). En la zona 1 se observa que los niveles más altos los presentan las muestras 6 y 10, y los más bajos las muestras alejadas de la autopista. El resto de las muestras presentan contenidos análogos a la zona 1.

La intensidad media de vehículos en la autopista A-9 es de 15.000 vpd, pero al considerar los trayectos en que está dividida se observa que La Coruña-Barcala y Barcala-Cecebre cuentan con 20.000 vpd, mientras que Cecebre-Ordenes, Ordenes-Sigüeiro y Sigüeiro-Santiago reducen a la mitad la afluencia de vehículos (10.000 vpd). No se aprecian diferencias en el contenido de plomo entre los trayectos de la autopista, debido fundamentalmente a una serie de factores: las intensidades de tráfico indicadas son bajas si las comparamos con autopistas estudiadas por diversos autores (50.000-120.000 vpd) y demasiado próximas entre sí para poder apreciar estas diferencias; la dispersión de las partículas emitidas en los gases de escape de los vehículos se ve favorecida por las altas velocidades desarrolladas en la autopista; condiciones climatológicas; características del terreno; etc.

En la zona 2 las muestras 28 y 88 alcanzan valores de 1600 y 1030 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. La nº 28 se localiza en la subzona 2a (Avda. de Alfonso Molina) que registra una circulación automovilística de ~70.000 vpd, y ha sido tomada cerca de una gasolinera y de la entrada a la autopista A-9. La muestra nº 88, subzona 2b (jardines), no está afectada por una gran intensidad de tráfico (8.128 vpd) pero, tal

como se ha señalado, no se remueve con frecuencia y presenta una gran compactación, facilitando la acumulación metálica superficial. Los niveles más bajos de plomo en la zona 2 se corresponden a jardines de reciente creación, por lo que estos valores reflejan su corta exposición a este foco contaminante. En la figura se aprecia un ligero incremento de sus contenidos a lo largo de los muestreos.

Considerando los datos disponibles de densidades de tráfico de diversas calles de la ciudad, se intenta relacionarlos con los contenidos de plomo en los suelos de jardines. Así, las muestras 60, 61, 66, 89 y 51 con contenidos de $\sim 500 \mu\text{g.g}^{-1}$, están afectadas por las siguientes intensidades de tráfico: 75.000, 35.000, 20.000 y 15.500 respectivamente. Muestras con un rango de concentración entre 200 y $300 \mu\text{g.g}^{-1}$, como por ejemplo las n^os 38-40, 53,67, corresponden a jardines cuyas calles circundantes registran una media de 10.000 vpd.

Estos resultados son análogos a los alcanzados por diversos autores que encuentran una clara influencia de la intensidad del tráfico rodado en los niveles de plomo en suelos debido a su amplio empleo como agente antidetonante en las gasolinas (NEBREDÁ *et al.*, 1982; WARD, 1990a).

En la Figura 22 se representa el contenido de zinc en las muestras a lo largo de los cuatro muestreos. Se observa una pauta de distribución muy similar al plomo. Este elemento proviene fundamentalmente de las partículas desprendidas con el desgaste de los neumáticos (AMHREIN *et al.*, 1990). En la zona 1 las muestras presentan valores inferiores que las de la zona 2 y homogéneos entre sí, salvo las n^os 6, 10 y 18 con niveles muy superiores.

En la zona 2 destaca la muestra 88 con $700 \mu\text{g.g}^{-1}$, que también presenta niveles muy elevados de todos los metales estudiados. Las muestras de la Avda. de Alfonso Molina presentan altos contenidos de zinc, al igual que los suelos de jardines rodeados por calles de gran tránsito de vehículos.

Comparando los cuatro muestreos realizados, se observa que los contenidos metálicos de las muestras, en general, siguen las mismas pautas de distribución a lo largo de los mismos. Por lo que no se aprecian diferencias significativas debidas a las condiciones climatológicas.

De lo indicado anteriormente se concluye que el Cd, Cu, Cr, Pb y Zn presentan una distribución análoga en las muestras analizadas y sus contenidos son, en general, directamente proporcionales a la intensidad de tráfico. Por otra parte, el Co, Fe y Ni muestran un comportamiento similar entre sí, estando todos ellos muy ligados al origen litológico del suelo, y no se observa una significativa influencia del tráfico rodado en sus niveles. El Mn está presente en los suelos estudiados en contenidos variables, poco relacionados con la fuente de contaminación considerada.

Hasta ahora se ha considerado a la intensidad de tráfico como factor que determina el grado de este tipo de contaminación metálica, pero numerosos autores han demostrado que los niveles de metales en suelos disminuyen a medida que aumenta la distancia al foco emisor.

Por este motivo, en el caso de la zona 1 se han establecido dos transectos perpendiculares a la autopista en los que se recogen muestras a distintas distancias del borde de la vía y a ambos lados de la misma. Un transecto comprende suelos de pradera y el otro suelos de cultivo.

En las Figuras 23-25 se representan las variaciones de las concentraciones de cada uno de los metales en función de la distancia a la autopista: 0-1, 15, 25 y 50 m. En estas figuras, se designa con signo negativo los puntos situados a la izquierda de la autopista y con signo positivo a la derecha, en el sentido de circulación La Coruña-Santiago.

Los resultados que se presentan corresponden al transecto de suelos de pradera, primer muestreo.

Para el Cd, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn se aprecia una significativa disminución de sus concentraciones en función de la distancia a la autopista, siendo este descenso más pronunciado en los primeros 15 m y a partir de aquí, hasta 50 m de distancia, las variaciones son pequeñas o incluso nulas en algunos casos. Para el Co y Fe prácticamente se mantienen constantes sus contenidos en todos los puntos del transecto.

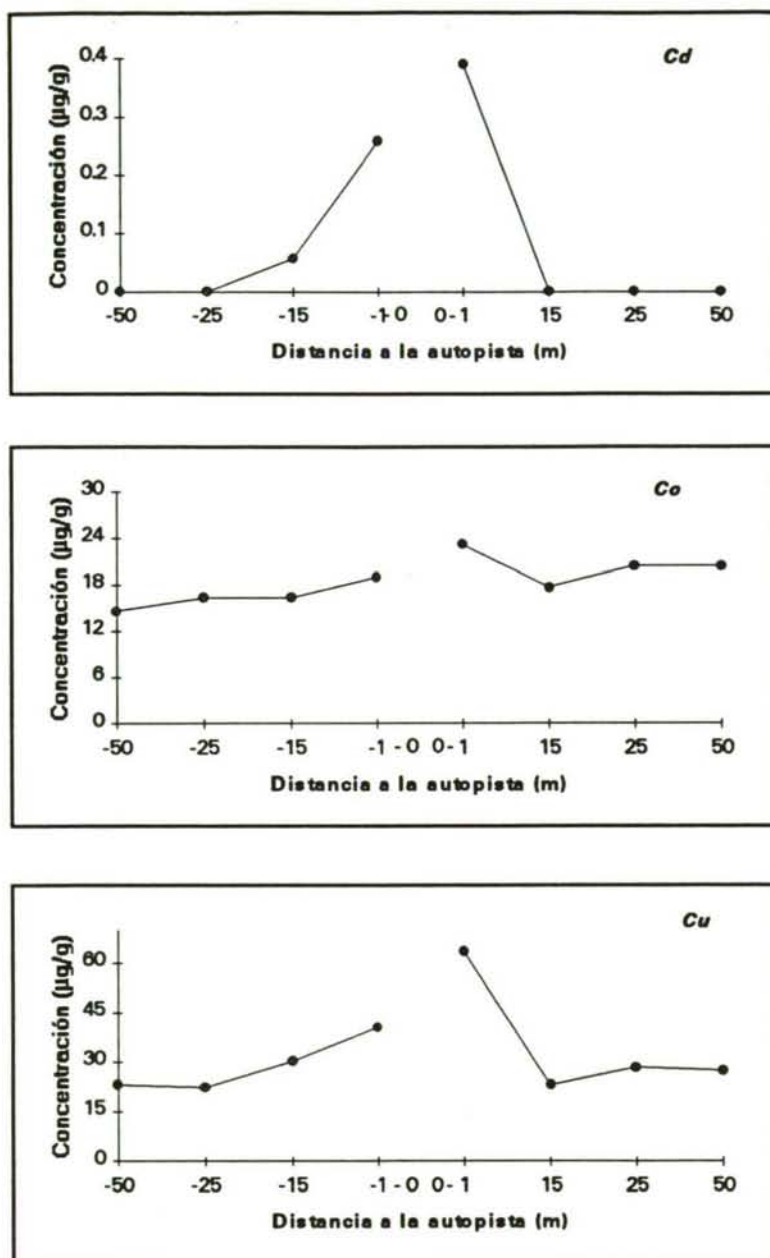


FIGURA 23.- Variación del contenido de Cd, Co y Cu en función de la distancia

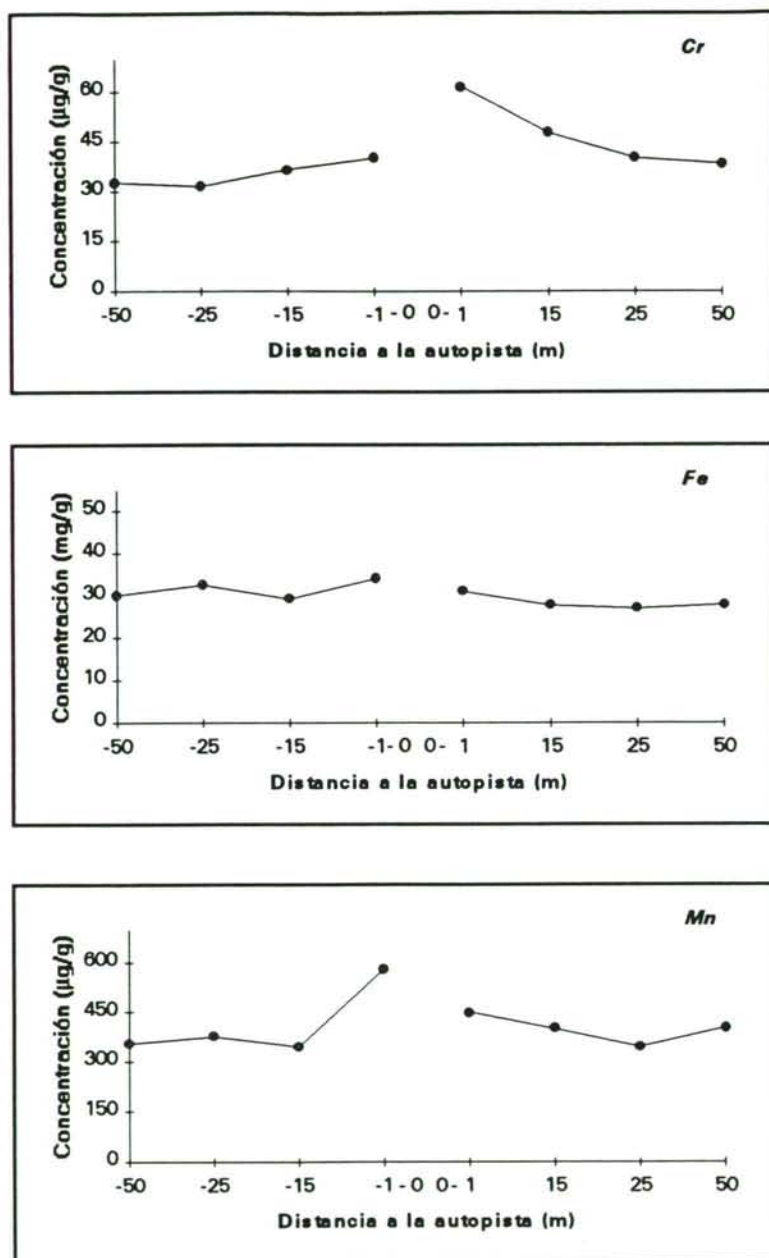


FIGURA 24.- Variación del contenido de Cr, Fe y Mn en función de la distancia

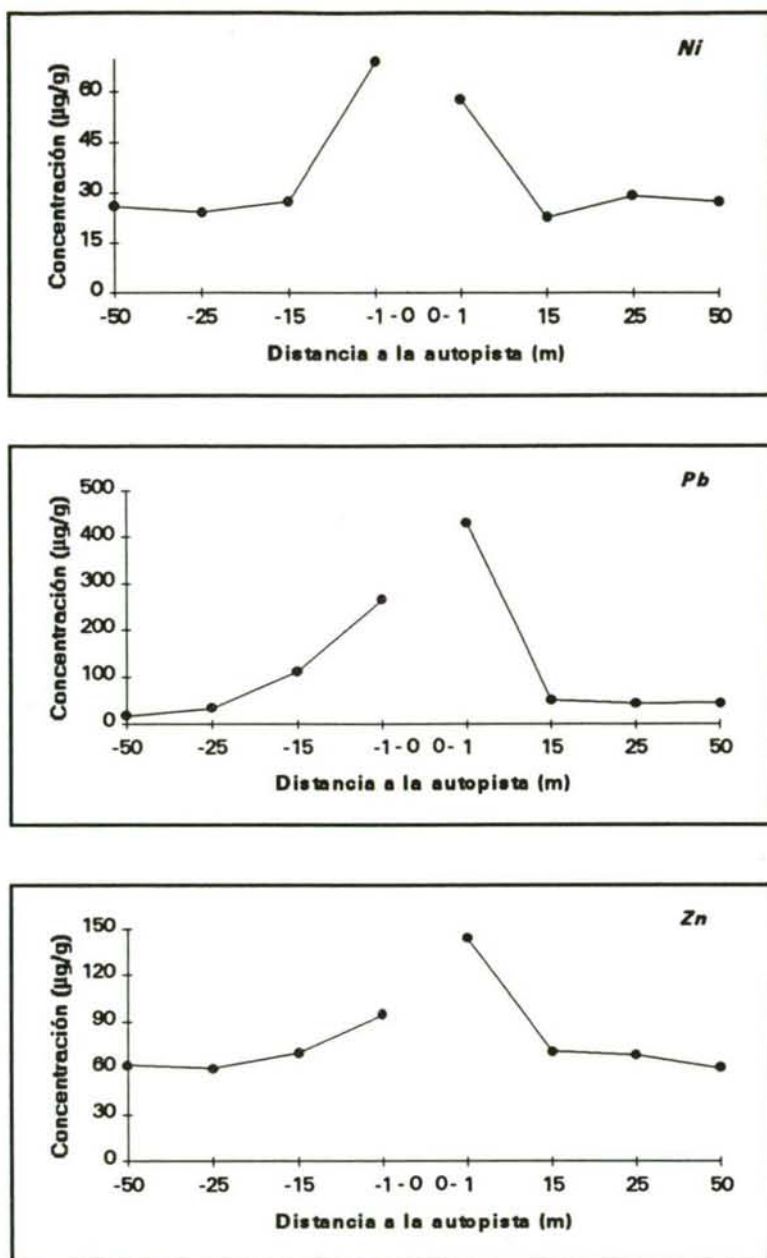


FIGURA 25.- Variación del contenido de Ni, Pb y Zn en función de la distancia

En el transecto de suelos de cultivo las distancias consideradas son distintas al caso anterior: 5, 20, 40 y 100 m. Los resultados obtenidos (no representados) ponen de manifiesto unos contenidos inferiores en el punto situado a 5 m con respecto a las muestras tomadas a 0-1 m de la autopista en suelos no de cultivo; y en los puntos a mayores distancias el nivel metálico permanece prácticamente constante. Esto revela que la contaminación metálica procedente de los vehículos a motor disminuye considerablemente en los primeros metros de distancia a la vía, y además los suelos de cultivo sufren un proceso de dilución del contenido metálico como consecuencia del mezclado de la tierra en la capa arable.

En cuanto a la zona 2, se tomaron muestras a tres distancias de la Avda. de Alfonso Molina: 0-1, 5 y 20 m, correspondiendo las dos últimas distancias a suelos de cultivo. En este caso, se aprecia una clara disminución de la concentración de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb y Zn, si bien los niveles a 20 m son superiores a los encontrados en el transecto de suelos de cultivo de la zona 1, debido a la mayor intensidad de tráfico rodado en la subzona 2a.

En la subzona 1a se recogen muestras en la parte exterior e interior de los jardines, cuando sus características lo permiten. Se observa una diferencia significativa entre ambos contenidos para los metales indicados en la subzona 2a.

En esta zona también se toman muestras en un mismo punto y a distintas profundidades: 0-5, 5-10, 10-15 cm. De los resultados obtenidos se aprecia que existe una gran similitud entre los contenidos metálicos de estas tres profundidades, si bien en algunos casos es algo superior en la capa más superficial. En este sentido MIELKE (1991) señala que en el caso de los suelos de jardín se debe asumir un mezclado de los primeros 15-20 cm de la capa de suelo, lo cual justificaría esta similitud observada entre las concentraciones a las distintas profundidades consideradas.

Se puede concluir, de todo lo expuesto, que la contaminación metálica originada por el tráfico rodado disminuye con la distancia a las vías de circulación, siendo este descenso más significativo en los primeros 15 m. Y no se observa una disminución de dichos contenidos con la profundidad en muestras de jardines, dadas sus características.

El principal interés del establecimiento del grado de la contaminación de tipo metálico en suelos radica en su repercusión en los seres vivos, encontrándose el hombre como último eslabón de esta cadena.

Es importante destacar que el efecto de los suelos contaminados depende del uso del suelo considerado.

En este sentido, se considera que los niveles de metales pesados encontrados en las muestras de suelos de cultivo son inferiores a los intervalos de concentración establecidos como críticos, no entrañando un riesgo de toxicidad.

En el caso de suelos de jardín, su contaminación implica fundamentalmente un riesgo para los niños, debido a la práctica común de meterse en la boca los dedos y diversos objetos cuando juegan en jardines. WILHELM *et al.* (1994) señalan que los niveles estimados de ingestión de suelo por los niños varía entre 10 y 10000 mg.día⁻¹, estando en relación con la edad, manifestándose las mayores dosis en las edades comprendidas entre 1 y 3 años. Otros estudios (IHOBE, 1994) indican 200 mg.día⁻¹ y 50-100 mg.día⁻¹ como valores de ingesta accidental de suelo por un niño y un adulto, respectivamente.

Desde este punto de vista, IHOBE (1994) ha realizado una propuesta de valores máximos admisibles de metales en suelos en zonas de uso infantil y zonas residenciales o parques (Tabla XIII).

TABLA XIII.- Propuesta de valores máximos admisibles de metales en suelos en distintos usos (IHOBE, 1994)

CONTAMINANTE	ZONA DE USO INFANTIL	RESIDENCIAL/PARQUE
	Concentración ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
As	30	30
Cd	15	50
Cr	200	700
Hg	15	60
Ni	200	700
Pb	150	500
Cu	7500	> 10000
Mo	75	300
Zn	> 10000	> 10000

Comparando los niveles obtenidos en los suelos de los jardines estudiados con los valores máximos recogidos en la tabla, se observa que sólo es sobrepasado el límite admisible en el caso del plomo.

La concentración máxima admisible para el plomo se establece en $150 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, y casi todas las muestras de la zona 1 presentan contenidos próximos o superiores a este valor, siendo el intervalo de concentraciones más frecuente el de $300\text{-}500 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, existiendo muestras que llegan a alcanzar los $1000 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

De estos resultados se deduce la existencia de un riesgo potencial para los niños, dados los altos niveles de plomo en suelos de jardines destinados al uso infantil.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- AL-SALEH, I.A.; TAYLOR, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **141**: 261-267.
- ALBASEL, N.; COTTENIE, A. (1985). *Water, Air, Soil Pollut.*, **24**: 103-109.
- ALEGRÍA, A.; BARBERÁ, R.; BOLUDA, R.; ERRECALDE, F.; FARRÉ, R.; LAGARDA, M.J. (1991). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **339**: 654-657.
- ALLOWAY, B.J.; JACKSON, A.P.; MORGAN, H. (1990). *Sci. Total Environ.*, **91**: 223-236.
- ALLOWAY, B.J. (1990). "Soil processes and the behaviour of metals" en "Heavy Metals in Soils", B.J. Alloway (ed.), Blackie and Son Ltd., Londres.
- ALLUE, J.L. (1966). "Subregiones fitoclimáticas de España", Ministerio de Agricultura, D.G. de Montes, Caza y Pesca Fluvial. Instituto Forestal de Investigaciones y Experiencias. Madrid.
- AMRHEIN, C.; STRONG, J.E. (1990). *J. Environ. Qual.*, **19**: 765-772.
- AZCUE, J.M. (1993). "Metales en el Medio Ambiente" en "Metales en Sistemas Biológicos", A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.
- BARCELÓ, J.; POSCHENRIEDER, CH. (1992). *Suelo y Planta*, **2**(4): 345-361.
- BEAVINGTON, F. (1975a). *Environ. Pollut.*, **9**: 211-217.
- BEAVINGTON, F. (1975b). *Environ. Pollut.*, **8**: 65-71.
- BERGBÄCK, B.; ANDERBERG, S.; LOHM, V. (1994). *Sci. Total Environ.*, **145**: 13-28.
- BOLUDA, R.; ANDREU, V.; PONS, V.; SÁNCHEZ, J. (1988). *An. Edafol. Agrobiol.*, **XLVII**(11-12): 1485-1502.
- BOON, D.Y.; SOLTANPOUR, P.N. (1992). *J. Environ. Qual.*, **21**: 82-86.
- BORGMAN, L.E.; QUIMBY, W.F. (1988). "Sampling for tests of hypothesis when data are correlated in space and time" en "Principles of Environmental Sampling", L.H. Keith (ed.), American Chemical Society, Estados Unidos.
- BOWEN, H.J.M. (1979). "Environmental Chemistry of the Elements", Academic Press, London.
- BYRD, D.S.; GILMORE, J.T.; RAYMOND, H.L. (1983). *Environ. Sci. Technol.*, **15**(11): 1378-1383.
- CABEZA, J.M. (1994). *Química e Industria*, **42**: 49-53.
- CALA, V.; ALVAREZ, A.M.; VIGIL, R.; GASCA, M. (1992). *Suelo y Planta*, **2**(4): 307-318.

- CARBALLAL, R.; IGLESIAS, R.; LÓPEZ DE SILANES, M.E. (1990). *Nova Acta Cient. Comp. (Bioloxta)*, **1**: 19-24.
- CARBALLEIRA, A.; DEVESA, C.; RETUERTO, R.; SANTILLANA, E.; UCIEDA, F. (1983). *"Bioclimatoloxta de Galicia"*, Fund. Pedro Barrié de la Maza. La Coruña.
- CORP, N.; MORGAN, A.J. (1991). *Environ. Pollut.*, **74**: 39-52.
- CRÉPIN, J.; JOHNSON, R.L. (1993). "Soil Sampling for Environmental Assesment" en *"Soil Sampling and Methods of Analysis"*, M.R. Carter (ed.), Lewis Plublishers, Inc., Estados Unidos.
- DAVIES, B.E. (1992). *Water, Air, Soil Pollut.*, **63**: 331-342.
- DAVIS, R.D. (1984). *Experientia*, **40**: 117-126.
- DAVIS, R.D. (1986). *Experientia*, **50**: 55-65.
- FRANCEK, M.A. (1992). *Environ. Pollut.*, **76**: 251-257.
- GÁRATE, A.; RAMOS, I.; LUCENA, J.J. (1992). *Suelo y Planta*, **24**: 581-591.
- GARCÍA, R.; MILLÁN, E. (1994). *Sci. Total Environ.*, **146/147**: 157-161.
- GARCÍA, J.; CASTRO, S.; PAOLINI, J. (1981). *Water, Air, Soil Pollut.*, **15**: 285-297.
- GARNER, F.C.; STAPANIAN, M.A.; WILLIAMS, L.R. (1988). "Composite Sampling for Environmental Monitoring" en *"Principles of Environmental Sampling"*, L.H. Keith (ed.), American Chemical Society, Estados Unidos.
- GEIGER, G.; FEDERER, P.; STICHER, H. (1993). *J. Environ. Qual.*, **22**: 201-207.
- GISH, C.D.; CHRISTENSEN, R.E. (1973). *Environ. Sci. Technol.*, **7**(11): 1061-1062.
- GRAÑA, M.J.; BARRAL, M.T.; GUITIÁN, F.E.; GUITIÁN, F. (1991). *Suelo y Planta*, **1**(3): 467-482.
- GRATANI, L.; TAGLIONI, S.; CRESCENTE, M.F. (1992). *Chemosphere*, **24**(7): 941-949.
- GRIMSHAW, H.M. (1989). "Analysis of Soils" en *"Chemical Analysis of Ecological Materials"*, S.E. Allen (ed.), 2ª ed., Blackwell Scientific Publications, Gran Bretaña.
- GZYL, J. (1990). *Sci. Total Environ.*, **93**: 277-283.
- HAMILTON, E.I. (1994). *Sci. Total Environ.*, **150**: 7-39.
- HARRISON, R.M.; LAXEN, D.P.H.; WILSON, S.J. (1981). *Environ. Sci. Technol.*, **15**: 1378-1383.
- HARRISON, R.M.; CHIRGAWI, M.B. (1989a). *Sci. Total Environ.*, **83**: 13-34.
- HARRISON, R.M.; CHIRGAWI, M.B. (1989b). *Sci. Total Environ.*, **83**: 47-62.
- HO, Y.B.; TAI, K.M. (1988). *Environ. Pollut.*, **49**: 37-51.

HOLMGREN, G.G.S.; MEYER, M.W.; CHANEY, R.L.; DANIELS, R.B. (1993). *J. Environ. Qual.*, **22**: 335-348.

IHOBE (1994). "*Propuesta del Plan Director para la Protección del Suelo*". Gobierno Vasco. Departamento de Urbanismo, Vivienda y Medio Ambiente. Berekintza, S.L., Bilbao.

JONES, K.C.; SYMON, C.; TAYLOR, P.J.L.; WALSH, J.; JOHNSTON, A.E. (1991). *Atmos. Environ.*, **25A**(2): 361-369.

KABATA-PENDIAS, A.; DUDKA, S. (1991). *Water, Air, Soil Pollut.*, **57-58**: 723-731.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. (1992). "*Trace Elements in Soils and Plants*", 2ª ed., CRC Press, Inc., Estados Unidos.

KAPU, M.M.; IPAYE, M.M.; EGA, R.A.; AKANYA, H.O.; BALARABE, M.L.; SCHAEFFER, D.J. (1991). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **47**: 413-416.

KEITH, L.H. (1991). "*Environmental Sampling and Analysis. A practical guide*", Lewis Publishers, Inc., Estados Unidos.

LAGERWERFF, J.V.; SPECHT, A.W. (1970). *Environ. Sci. Technol.*, **4**: 583-586.

LLOSA, R.; NORIEGA, G.; NEGRO DE AGUIRRE, E.; KESTEN, E. (1990). *Ciencia del Suelo*, **8**(1): 3-8.

MACÍAS, F.; VEIGA, A.; CALVO DE ANTA, R. (1993). *Cuaderno Lab. Xeol. de Laxe*, **18**: 317-323.

MAÍZ, I.; ESNAOLA, M.V.; MILLÁN, E. (1994). *III Symposium Internacional de Metodología Analítica en el Campo del Medio Ambiente*, volumen II, Barcelona. 23-24 de Marzo.

MANRIQUE, A.; SANZ, A.M.; NEBREDÁ, A.M.; RODRÍGUEZ, F.J.; ARROYO, M.I. (1980). *An. INIA/Ser. Recursos Naturales*, **4**: 97-112.

MARIÑO, F.; LIGERO, A.; DÍAZ, D.J. (1992). *Soil Biol. Biochem.*, **24**(12): 1705-1709.

MCLEAN, R.O.; SHIELDS, B. (1977). *Environ. Pollut.*, **14**: 267-273.

MIELKE, H.W. (1991). *Water, Air, Soil Pollut.*, **57-58**: 111-119.

MOON, C.H.; LEE, Y.S.; YOON, T.H. (1991). *Environ. Technol.*, **12**: 413-419.

MORENO, A.M.; PÉREZ, L.; GONZÁLEZ, J. (1992). *Suelo y Planta*, **2**(4): 757-771.

MUNRO, I.C.; CHARBONNEAU, S.M. (1986). "*Contaminantes ambientales*" en "*Sanidad Alimentaria*", H.R. Roberts (ed.), Editorial Acirbia, S.A., Zaragoza.

NASRULLAH, N.; TATSUMOTO, H.; MISAWA, A. (1994). *Environ. Technol.*, **15**: 293-298.

NAVARRO-PEDREÑO, J.; GÓMEZ, I.; MATAIX, J. (1993). "*Ciclos biogeoquímicos de oligoelementos metálicos*" en "*Metales en Sistemas Biológicos*", A. Mas, J.M. Azcue (eds.), Promociones y Publicaciones Universitarias, S.A., Barcelona.

NEBRED, A.M.; SANZ, A.M.; RODRÍGUEZ, F.J.; MANRIQUE, A.; ARROYO, M.I. (1982). *An. INIA/Ser. Forestal*, **5**: 199-219.

PAGE, A.L.; GANJE, T.J.; JOSHI, M.S. (1971). *Hilgardia*, **41**: 1-44.

PEZZAROSSA, B.; MALORGIO, F.; LUBRANO, L.; TOGNONI, F.; PETRUZZELLI, G. (1990). *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **21**: 737-751.

PIRON-FRENET, M.; BUREAU, F.; PINEAU, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **144**: 297-304.

PONS, V. (1991). *Suelo y Planta*, **1**: 643-651.

POUYAT, R.V.; McDONNELL, M.J. (1991). *Water, Air, Soil Pollut.*, **57-58**: 797-807.

RAMLAN, M.N.; BADRI, M.A. (1989). *Environ. Technol. Lett.*, **10**: 435-444.

REILLY, C. (1991). *"Metal contamination of Food"*, 2ª ed., Elsevier Science Publishers LTD, Londres.

RODRÍGUEZ, F.J.; MANRIQUE, A.; CARBONEL, G.; NEBRED, A.M. (1980). *An. INIA/Ser. Recursos Naturales*, **4**: 11-32.

RODRÍGUEZ, J.; MARIÑO, M. (1979). *An. Edafol. Agrobiol.*, **38**: 1377-1388.

SÁNCHEZ, M.; SÁNCHEZ, M.J.; LORENZO, L.F. (1994). *Sci. Total Environ.*, **146/147**: 163-168.

SEELEY, J.L.; DICK, D.; ARVIK, J.H.; ZIMDAHL, R.L.; SKOGERBOE, R.K. (1972). *Appl. Spectrosc.*, **26**(4): 456-460.

SOLOMON, R.L.; HARTFORD, J.W. (1976). *Environ. Sci. Technol.*, **10**(8): 773-777.

TAHVONEN, R.; KUMPULAINEN, J. (1991). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **340**: 242-244.

TARAZONA, M.T.; RODRÍGUEZ, F.J.; MANRIQUE, A. (1980). *An. INIA/Ser. Recursos Naturales*, **4**: 125-138.

THORNTON, I. (1990). *Palaeogeog., Palaeoclim., Palaeoeco.*, **82**: 121-140.

TUMI, S.O.; KUMAR, N.S.; HINSHERY, A.K. (1990). *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **45**: 718-721.

WARD, N.I.; BROOKS, R.R.; REEVES, R.D. (1974). *Environ. Pollut.*, **6**: 149-158.

WARD, N.I.; BROOKS, R.R.; ROBERTS, E. (1977). *Environ. Sci. Technol.*, **11**(9): 917-920.

WARD, N.I.; BROOKS, R.R. (1978). *Environ. Pollut.*, **17**: 7-12.

WARD, N.I. (1990a). *Sci. Total Environ.*, **93**: 277-283.

WARD, N.I. (1990b). *Sci. Total Environ.*, **93**: 393-401.

WARD, N.I.; SAVAGE, J.M. (1994). *Sci. Total Environ.*, **146/147**: 309-319.

WEIGMANN, G. (1991). *Water, Air, Soil Pollut.*, **57-58**: 655-663.

WHEELER, G.L.; ROLFE, G.L. (1979). *Environ. Pollut.*, **18**: 265-275.

WIERSMA, D.; VAN GOOR, B.J.; VAN DER VEEN, N.G. (1986). *J. Agric. Food Chem.*, **34**: 1067-1074.

Capítulo VI

Caracterización Multivariante de las Muestras analizadas

1.- DETECCIÓN DE ANÓMALOS Y PRIMERA APROXIMACIÓN A DISTRIBUCIONES DE DATOS	370
1.1.- CARTAS DE CONTROL Y GRÁFICAS BOX-WHISKER	370
1.2.- TESTS MULTIVARIANTES PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ANÓMALOS	378
2.- ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES	381
2.1.- PRIMER MUESTREO	381
2.2.- SEGUNDO MUESTREO	385
2.3.- TERCER MUESTREO	387
2.4.- CUARTO MUESTREO	389
2.5.- PAUTAS GENERALES DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES	391
3.- BÚSQUEDA DEL NÚMERO ÓPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES	397
4.- SELECCIÓN DEL NÚMERO DE VARIABLES PARA DESCRIBIR LAS MUESTRAS	399
5.- INTERCOMPARACIÓN DE LOS CUATRO MUESTREOS	403
6.- ANÁLISIS DE AGRUPACIONES (ANÁLISIS CLUSTER)	406
7.- BIBLIOGRAFÍA	413

En el presente capítulo se aborda el análisis de los datos experimentales anteriormente expuestos (apartado 4, capítulo V) para la aplicación de los métodos por microondas, mediante el empleo de técnicas estadísticas multivariantes.

MEGLEN *et al.* (1985) señalan que el análisis exploratorio de los datos se diseña para abarcar tres aspectos importantes de los mismos: muestras anómalas, relaciones significativas entre las variables y relaciones significativas o agrupaciones entre las muestras. Este tipo de análisis es un proceso iterativo en el que se emplea una amplia variedad de herramientas, pero no existe una secuencia en la cual se deban aplicar. Cada base de datos se puede abordar de una manera diferente, pero después de todas las iteraciones y explorar los diferentes caminos, el descubrimiento fundamental converge a un único resumen coherente de los datos.

El objetivo primordial del presente estudio es, aplicar un conjunto de técnicas bien conocidas para analizar e interpretar las posibles asociaciones que se establezcan entre variables y/o muestras.

La metodología utilizada parte de la estadística univariante clásica, ya empleada en capítulos anteriores. Como primer paso se plantea la búsqueda de la existencia de posibles *Datos Anómalos* que pudiesen distorsionar la aplicación de las técnicas multivariantes, para lo cual se usarán diversos tests.

El siguiente paso consiste en la realización de estudios de *Componentes Principales* sobre el conjunto de datos depurados, combinándolo en algún caso con el Análisis Factorial para confirmar los resultados.

El *Análisis de Agrupaciones (Cluster)* permitirá descubrir similitudes entre muestras, pudiendo poner de manifiesto distintos niveles de contaminación en conjuntos de muestras.

Como técnicas más avanzadas, y de cara a la mejor modelización de los sistemas bajo estudio, se abordan dos cuestiones no totalmente resueltas en la literatura estadístico-ambiental. La primera de ellas selecciona, entre las variables estudiadas, el mínimo conjunto de las mismas que nos permita describir lo más correctamente posible la distribución de las muestras. La segunda, establece una nueva vía para la comparación de los diferentes muestreos que se han realizado en las áreas de trabajo.

1.- DETECCIÓN DE ANÓMALOS Y PRIMERA APROXIMACIÓN A LAS DISTRIBUCIONES DE DATOS

1.1.- CARTAS DE CONTROL Y GRÁFICAS BOX-WHISKER

Para la determinación de los posibles anómalos de un conjunto de datos deben emplearse diversos criterios ya que no existe unanimidad en cuanto al criterio más adecuado (HAVILCEK, 1988).

Una primera aproximación que además permite una visualización inicial de las pautas de distribución de las muestras con respecto a cada una de las variables es el empleo de las *Cartas de Control (Diagramas de Shewhart)*. En esta aproximación se anotarán las muestras más alejadas de la pauta central. Las muestras sospechosas confirman su condición de anómala (o no) mediante la aplicación de un sencillo test no paramétrico denominado *Box-Whisker* (VANKEERBERGHEN, 1991; GEMPERLINE, 1992), realizado considerando la totalidad de los datos por variable y muestreo.

En las Figuras 1-5 se presentan, reunidos en cartas univariantes, los resultados experimentales para todas las muestras y muestreos (indicados éstos por líneas verticales).

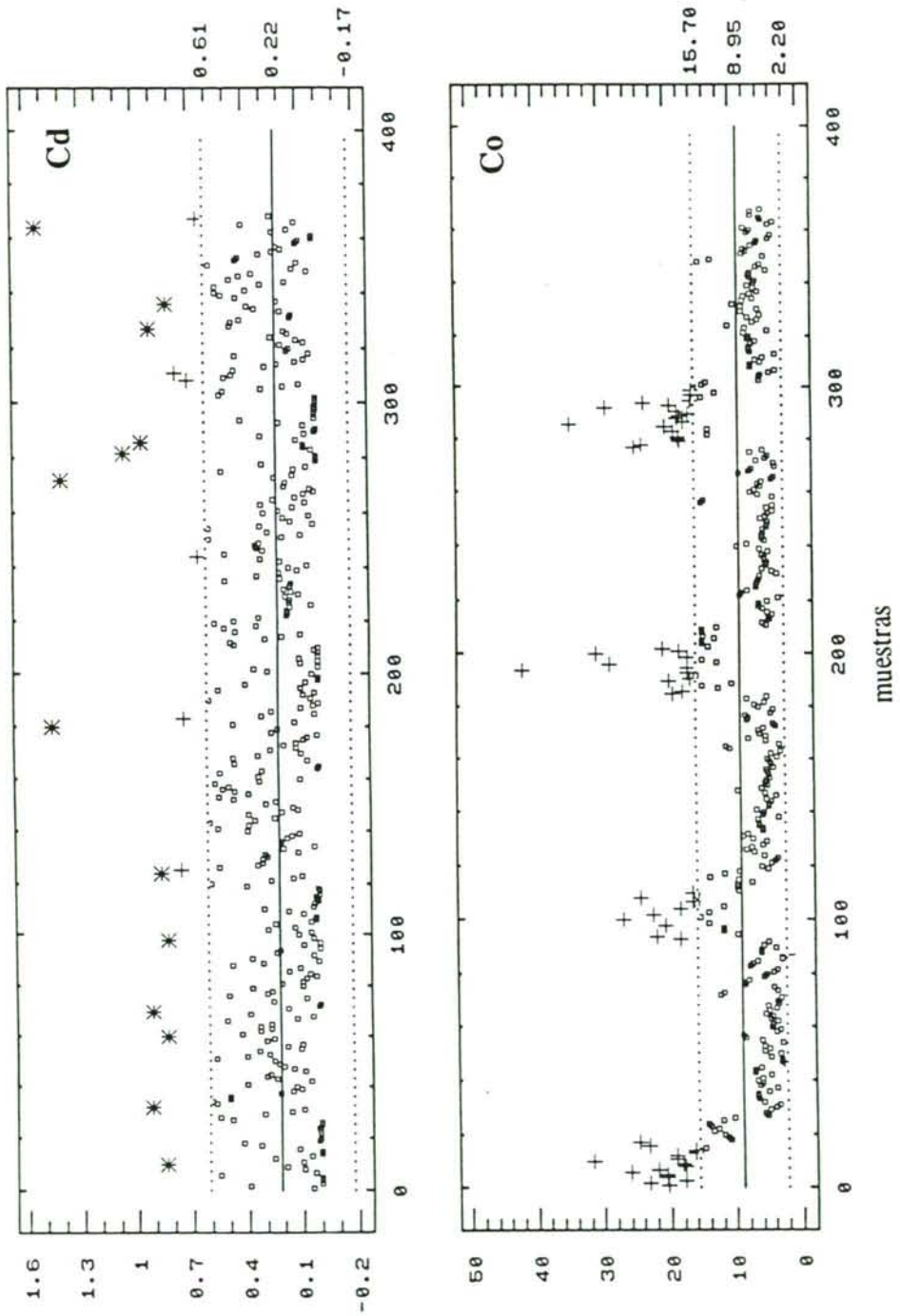


FIGURA 1.- Cartas de control para el cadmio y cobalto

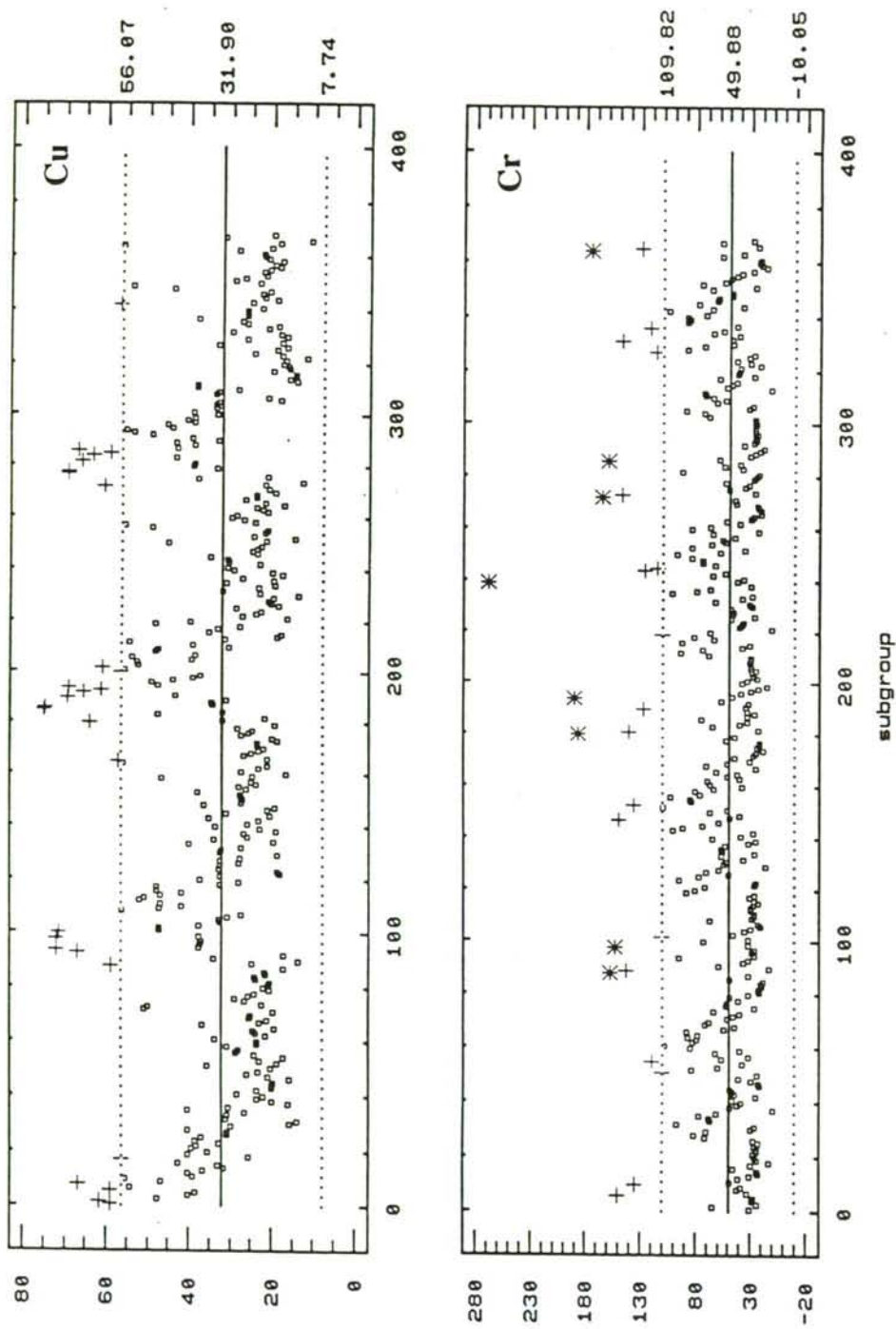


FIGURA 2.- Cartas de control para el cobre y cromo

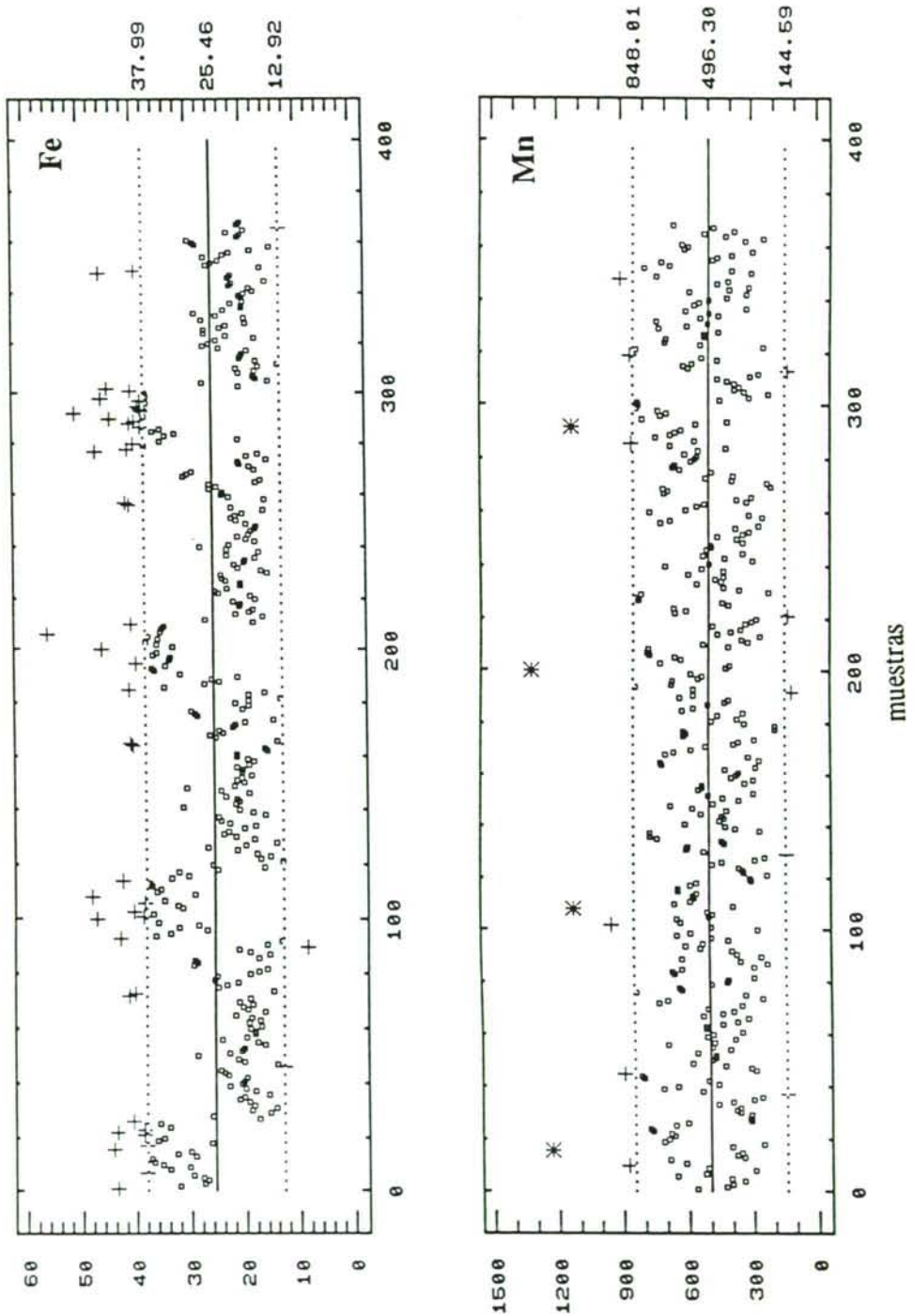


FIGURA 3.- Cartas de control para el hierro y manganeso

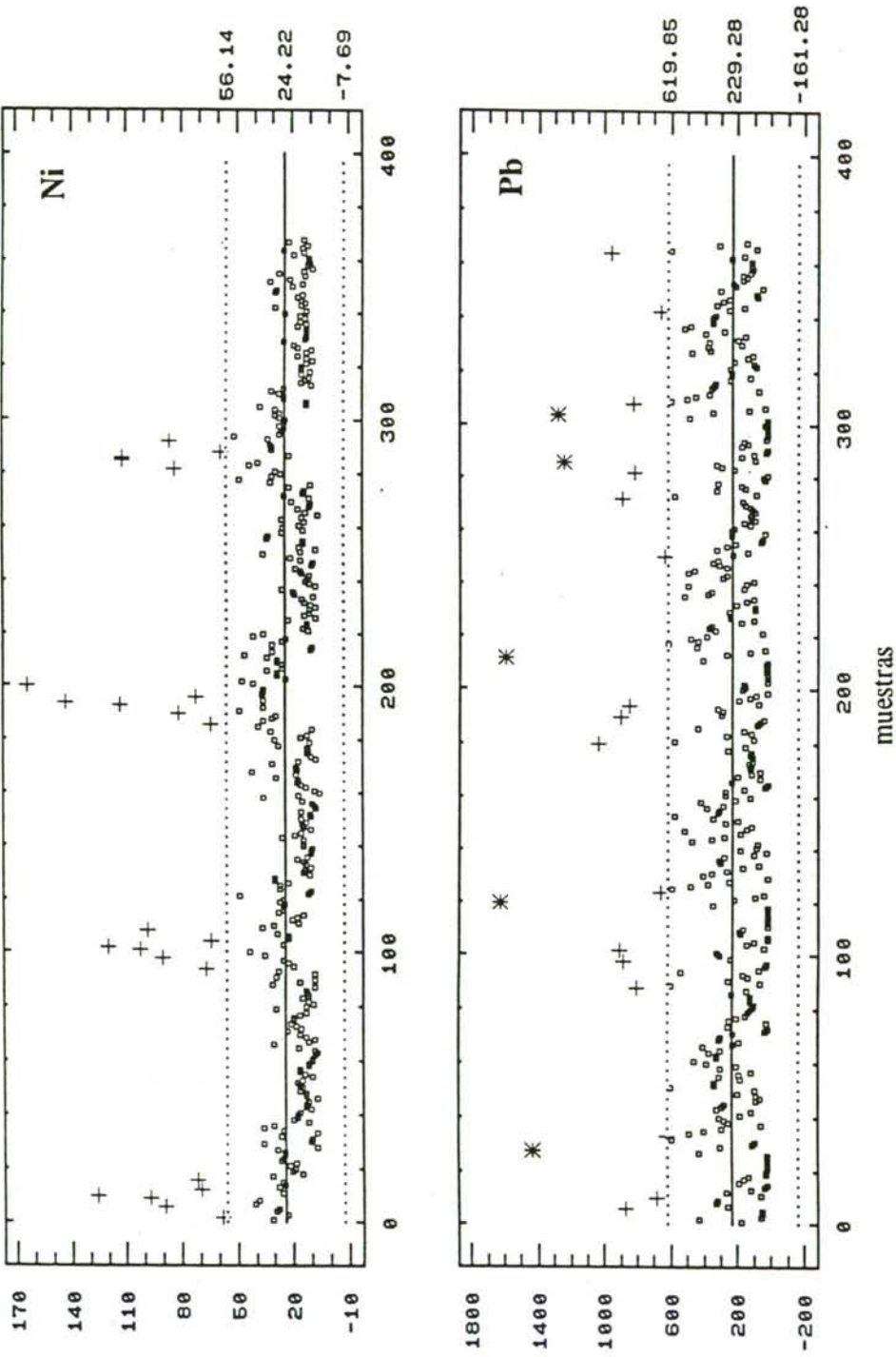


FIGURA 4.- Cartas de control para el níquel y plomo

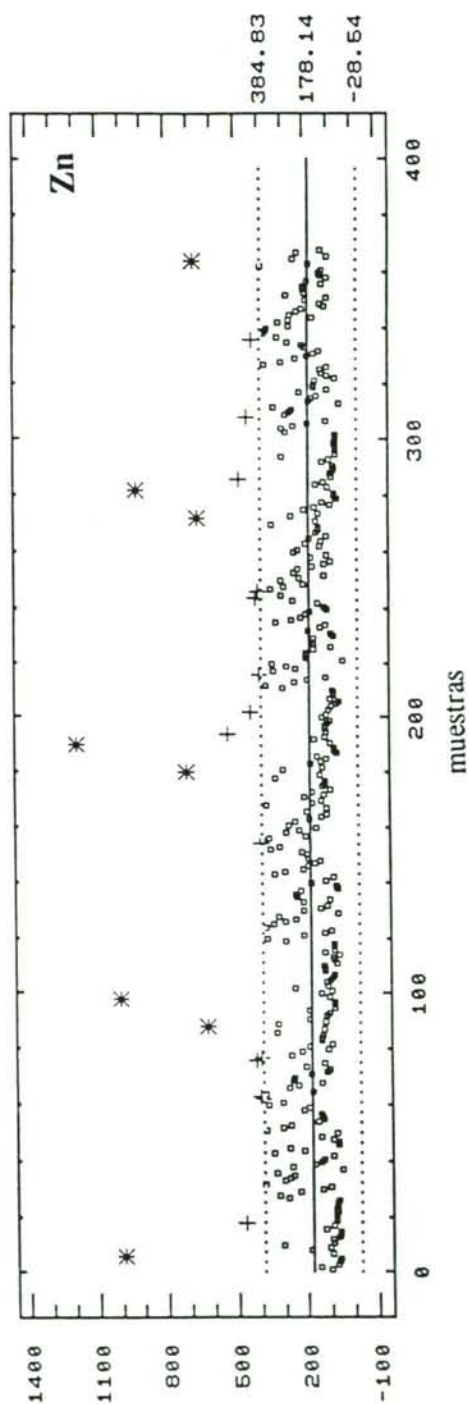


FIGURA 5.- Carta de control para el zinc

A modo de ejemplo, se muestran algunas gráficas Box-Whisker (Figura 6) para ciertas variables.

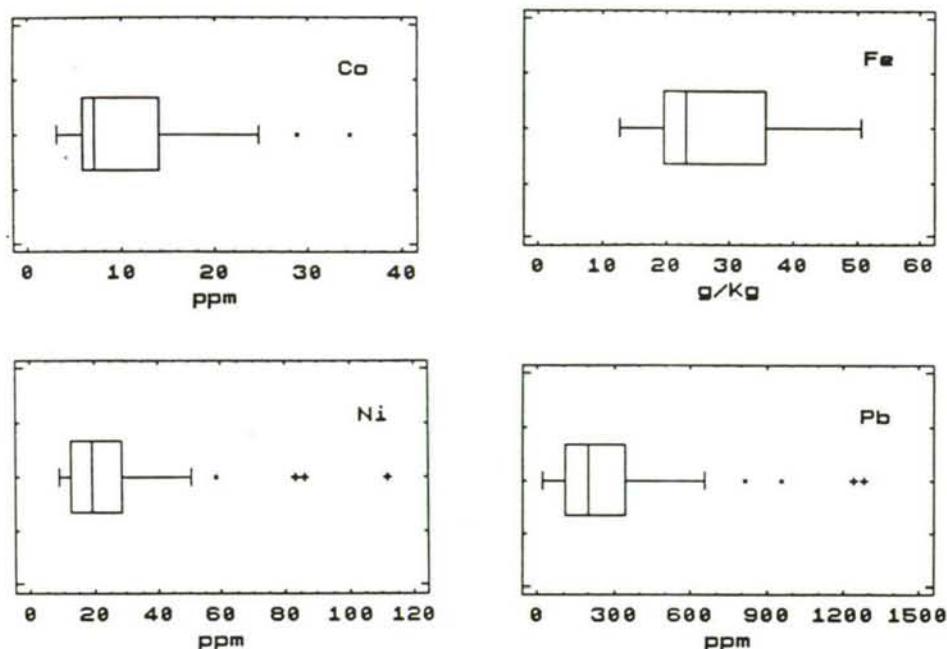


FIGURA 6.- Gráficas Box-Whisker para el Co, Ni, Pb y Zn (cuarto muestreo)

La comparación de ambos tipos de gráficas revela que las muestras 6, 10 y 88 se comportan como anómalos en la práctica totalidad de las variables y muestreos.

Además de éstas, existen otras muestras con valores elevados para alguna variable pero que, en esta primera aproximación, no se consideran como claramente anómalos. Esta última afirmación pone de manifiesto que, si bien una muestra puede tener un valor elevado en alguna de sus variables, ello no implica que necesariamente deba ser considerada como un anómalo de cara a los posteriores estudios multivariantes. Tal es la filosofía de trabajo establecida por SMITH *et al.* (1991) y CAUDILL *et al.* (1992), así como por STAPANIAN *et al.* (1993).

Algunas cartas de control, por ejemplo para el Co, Cr, Fe y Ni, resaltan la presencia de grupos de muestras de concentraciones elevadas en dichos metales. Este conjunto de muestras coincide de forma bastante clara con la secuencia de muestras de la 1 a la 26, las cuales se corresponden esencialmente con la zona de la Autopista. Esto permite afirmar una primera división de las muestras en dos grandes bloques claramente diferenciados.

Asimismo, el diseño de gráficas Box-Whisker agrupando las muestras de acuerdo con las zonas preestablecidas (capítulo V, apartado 4) permite confirmar la observación anterior y pone de manifiesto la existencia de hasta cuatro zonas diferenciadas. La Figura 7 presenta algunos de estos resultados.

Estas primeras aproximaciones también revelan que las pautas de distribución de las muestras son bastante análogas a lo largo de los cuatro muestreos.

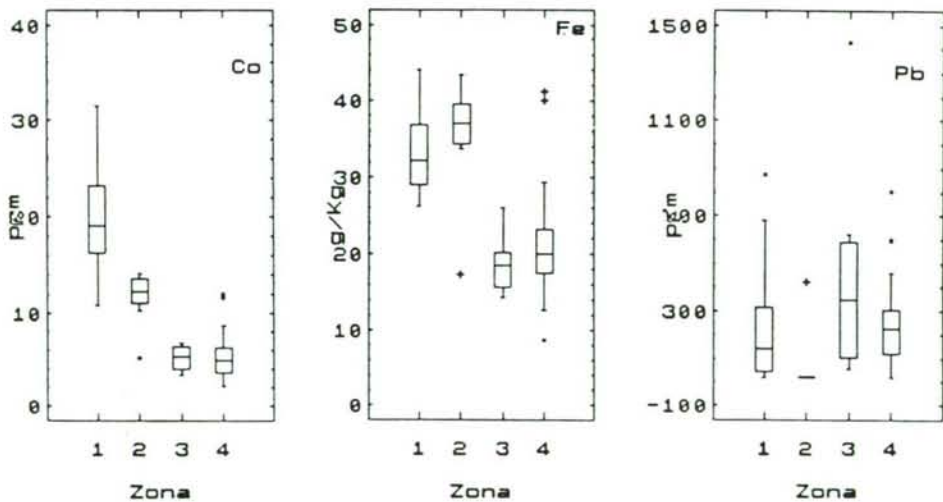


FIGURA 7.- Gráficas Box-Whisker por variable y zona de muestreo

1.2.- TESTS MULTIVARIANTES PARA LA IDENTIFICACIÓN DE ANÓMALOS

La práctica habitual para identificar y, posteriormente, eliminar anómalos suele consistir en detectar aquellas muestras cuyos valores en alguna o algunas de las variables son anormalmente elevados. Otras aproximaciones eliminan muestras una vez realizados estudios multivariantes del tipo de *análisis de componentes principales*. Una tercera posibilidad podría ser la aplicación de *cartas de control multivariantes del tipo T^2* .

Ahora bien, la primera aproximación no es del todo correcta puesto que no siempre es estrictamente cierto que los anómalos sean valores extremadamente altos (o bajos). Por otra parte, estos tests pueden ser efectivos, pero normalmente no indican las causas que originan la anomalía.

En esta memoria se han aplicado las técnicas antes descritas, si bien, tratando de evitar estos problemas, todas las muestras sospechosas se han confirmado mediante la aplicación de tres nuevas técnicas multivariantes. Dos de ellas están basadas en la *Distancia Generalizada* y *Kurtosis Multivariante*. Ambas han sido descritas satisfactoriamente por STAPANIAN *et al.* (1993) y GARNER *et al.* (1991); cuyas ideas son muy similares a las planteadas por SMITH *et al.* (1991) y CAUDILL *et al.* (1992).

El principio fundamental de estas dos técnicas estriba en la búsqueda de muestras que puedan comportarse como anómalos multivariantes. Para ello se consideran las correlaciones entre variables y las diferencias de valores que presentan las distintas muestras. Cuando alguna de ellas se identifica como discordante puede conocerse la variable responsable de ello, así como (de acuerdo con las correlaciones estudiadas) cuál sería el valor esperado. Estos tests son de gran utilidad para obtener una identificación fiable de anómalos e incluso detectar errores en las medidas o transcripción de datos.

En la Tabla I se presenta un resumen de los anómalos detectados mediante el test de la Distancia Generalizada y las variables causales asociadas (el test de la Kurtosis Multivariante produce resultados análogos).

TABLA I.- Anómalos detectados y variables causales asociadas
(test de la Distancia Generalizada)

MUESTREO	MUESTRA	VARIABLE ASOCIADA	SOLUCIÓN
PRIMERO	6	—	eliminar
	10	—	eliminar
	16	—	eliminar
	28	Pb	conservar
	88	—	eliminar
SEGUNDO	2	—	eliminar
	6	—	eliminar
	7	—	eliminar
	9	Ni	eliminar
	10	—	eliminar
	16	Pb	conservar
	28	—	eliminar
TERCERO	88	—	eliminar
	6	—	eliminar
	10	—	eliminar
	16	—	eliminar
	28	Pb	conservar
CUARTO	88	—	eliminar
	6	—	eliminar
	10	—	eliminar
	16	—	eliminar
	28	Pb	conservar
	34	Ni	sustitución ^(*)
	55	Cu	conservar
	88	—	eliminar

(*)error de transcripción

De acuerdo con esta tabla y los resultados previos de Cartas de Control y gráficas Box-Whisker se deciden cuáles son los anómalos a eliminar en cada muestreo. Cabe destacar que las muestras 6, 10 y 88 se eliminaron en todos los muestreos por presentar valores extremadamente altos tal y como se indicó en el apartado 4 del capítulo V.

La tercera técnica multivariante presenta un tratamiento diferente basado en la técnica matemática denominada "Rotaciones de Procrustes", ampliamente estudiada por KRZANOWSKI (1988). Su idea esencial consiste en que, habiendo seleccionado el número adecuado de componentes principales que definen al sistema, se va eliminando sucesivamente cada muestra del conjunto de datos, se calcula un nuevo subconjunto de componentes principales y mediante traslación, rotación, contracciones y

expansiones (matemáticamente hablando) se trata de hacer coincidir este nuevo subespacio con el original. El grado de discordancia entre el espacio "verdadero" (original) y el resultante de eliminar cada muestra se mide mediante una cantidad fácilmente convertible en un ángulo. Claramente, cuanto mayor sea el ángulo mayor diferencia hay entre las configuraciones y, por tanto, la muestra es muy influyente (anómalos).

Las siguientes figuras muestran que los conjuntos de datos depurados para los cuatro muestreos no presentan muestras anómalas significativas (Figura 8).

A partir de este momento se pueden aplicar todas las técnicas estadísticas que a continuación se discutirán, una vez eliminados correctamente los anómalos presentes.

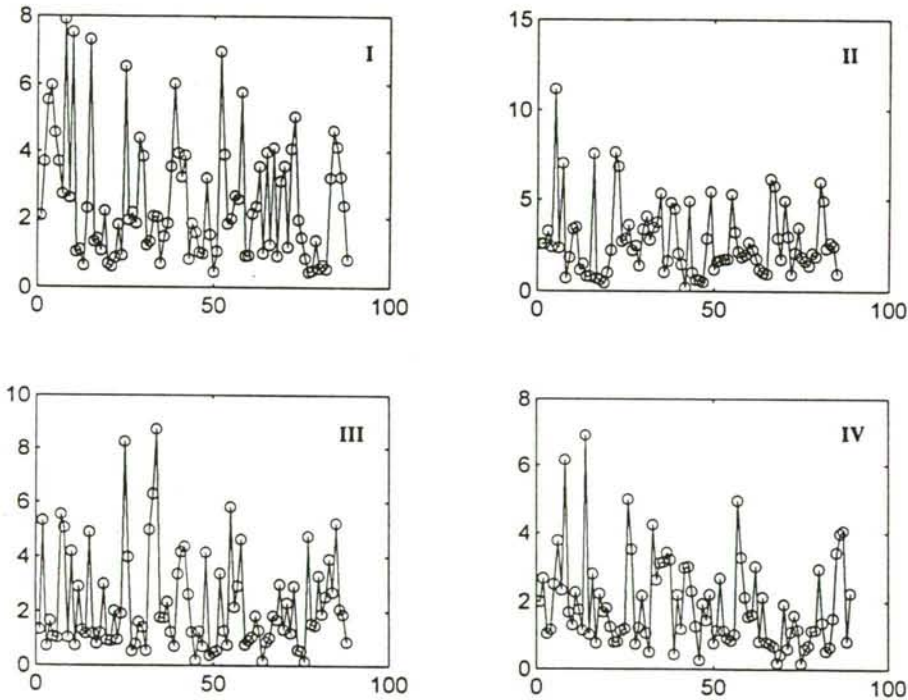


FIGURA 8.- Angulos obtenidos para los datos depurados de cada muestreo

2.- ANÁLISIS DE COMPONENTES PRINCIPALES

Con objeto de reducir la dimensionalidad del espacio inicial de las variables y poner de manifiesto posibles asociaciones entre ellas, se procede a un estudio de *Componentes Principales* realizado sobre la matriz de datos autoescalados (Matriz de Correlación) y el conjunto de datos "depurados". Como segundo resultado del Análisis de componentes principales se estudian los grupos de muestras que aparecen al realizar representaciones bidimensionales (PC-PC2) y/o tridimensionales (PC1-PC2-PC3) de los scores.

A continuación se analizan los resultados obtenidos para cada uno de los muestreos.

2.1.- PRIMER MUESTREO

En el primer muestreo se consigue explicar un 83% de la varianza inicial del sistema empleando 5 componentes principales (Tabla II). El primer componente (explica 35% de varianza) está fundamentalmente asociado al Fe, Co y Zn. El segundo (22%) al Pb, Cr, Ni, Cu y Cd.

TABLA II.- Análisis de Componentes Principales para el Primer muestreo

VARIABLE	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Cd	-0.33	0.33	0.05	-0.20	-0.16
Co	0.41	0.28	-0.05	0.03	0.13
Cu	-0.31	0.34	0.21	-0.06	0.36
Cr	0.31	0.39	-0.07	-0.07	0.24
Fe	0.42	0.15	0.23	-0.09	0.01
Mn	0.19	0.03	0.65	0.13	-0.04
Ni	0.26	0.35	-0.01	-0.05	0.15
Pb	-0.28	0.40	0.08	-0.14	0.03
Zn	-0.35	0.27	0.16	-0.13	-0.22
Humedad	-0.20	-0.31	0.32	0.06	0.74
MO	0.12	-0.20	0.55	-0.35	-0.33
pH	-0.01	0.20	0.18	0.87	-0.19
% Varianza explicada	35.0	22.1	12.8	8.0	5.5
% Varianza acumulada	35.0	57.1	69.9	77.9	83.5

Teniendo en cuenta los metales asociados al PC1 y PC2, se observa que el primer componente está relacionado con el origen natural del suelo. Los contenidos de Co y Fe en los suelos viene dado en función del material geológico del que derivan, y están estrechamente relacionados entre sí, ya que, como indican SMITH (1990) y HAMILTON (1994), los minerales ferromagnésicos son ricos en cobalto, mientras que los granitos tienen contenidos bajos de cobalto, debido a la tendencia del cobalto a acompañar al hierro (y níquel en menor extensión).

En cuanto al segundo componente principal se asocia con aquellos metales que tienen un origen fundamentalmente antropogénico, ya que la variabilidad de sus contenidos viene dada en función de la distancia a las vías de circulación, como principal o más directa fuente contaminante.

Por tanto, el *factor natural* explica el 35% del total de la varianza y es el factor más importante, mientras que el *factor antropogénico* explica un 22% del total de la varianza. Esto pone de manifiesto la importancia del factor litológico respecto a los aportes de origen antrópico, tal como señala MACÍAS *et al.* (1993).

Estos resultados están en concordancia con los alcanzados por DUDKA (1992) al estudiar los contenidos metálicos de suelos de Polonia, pero en este caso el *factor natural* llegaba a explicar un 70% del total de la varianza.

La Figura 9 presenta una visión conjunta de las muestras y los grupos a que dan lugar el subespacio de los scores en PC1-PC2-PC3.

Las muestras se identifican con distintos símbolos en función de las cuatro subzonas objeto de estudio, de la siguiente manera:

- : muestras próximas a la autopista y a distancia (no de cultivo) (*zona 1a*)
- ▼ : muestras de suelos de cultivo a distintas distancias de la autopista (*zona 1b*)
- ◆ : muestras de la Avenida de Alfonso Molina (*zona 2a*)
- × : muestras de los jardines de la ciudad (*zona 2b*)

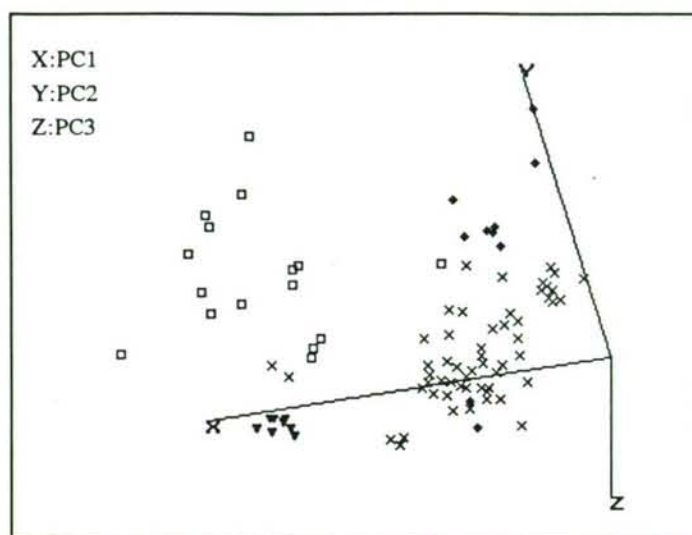


FIGURA 9.- Representación tridimensional PC1-PC2-PC3 para el Primer muestreo

El primer componente (Figura 10a) diferencia esencialmente los dos grandes bloques de muestras señalados al hablar de las cartas de control y gráficos de Box-Whisker (Figura 6). De acuerdo con este componente, una sencilla regla de clasificación consiste en: si el score de la muestra es próximo a cero o positivo, la muestra pertenece a la **zona 2**, la cual abarca los puntos de muestreo localizados en jardines de la ciudad de La Coruña y a lo largo de la Avda. de Alfonso Molina. Estas muestras presentan, en general, niveles bajos de Co y Fe, y elevados de Zn ($\approx 6 \mu\text{g.g}^{-1}$ Co, $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ Fe, $300 \mu\text{g.g}^{-1}$ Zn). Scores claramente negativos caracterizan las muestras de la **zona 1**, constituida por puntos ubicados en la Autopista A-9, en su tramo La Coruña-Santiago, y transectos perpendiculares a la misma tanto en suelos de cultivo como sin cultivar (Figura 11, capítulo V). Los niveles de Co y Fe son altos, del orden de $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ y $35 \mu\text{g.g}^{-1}$ respectivamente, y bajos para el Zn ($100 \mu\text{g.g}^{-1}$).

El PC2 (Figura 10a) permite la diferenciación dentro de la **zona 2** de los puntos correspondientes a la Autopista (donde se aprecia una gran dispersión), con scores próximos a cero o claramente negativos, y los situados en los transectos perpendiculares de suelos de cultivo con valores claramente positivos y formando un grupo muy compacto.

Los valores observados en la Autopista para el Pb son $\approx 300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Cr} \approx 60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y para el Ni se alcanzan valores de $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y mayores; los cuales podríamos decir que corresponden a niveles altos o medio-altos. Por el contrario los suelos de cultivo que forman el pequeño grupo homogéneo, tienen valores claramente inferiores: $\text{Pb} < 20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, $\text{Cr} \approx 40 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y $\text{Ni} \approx 20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$.

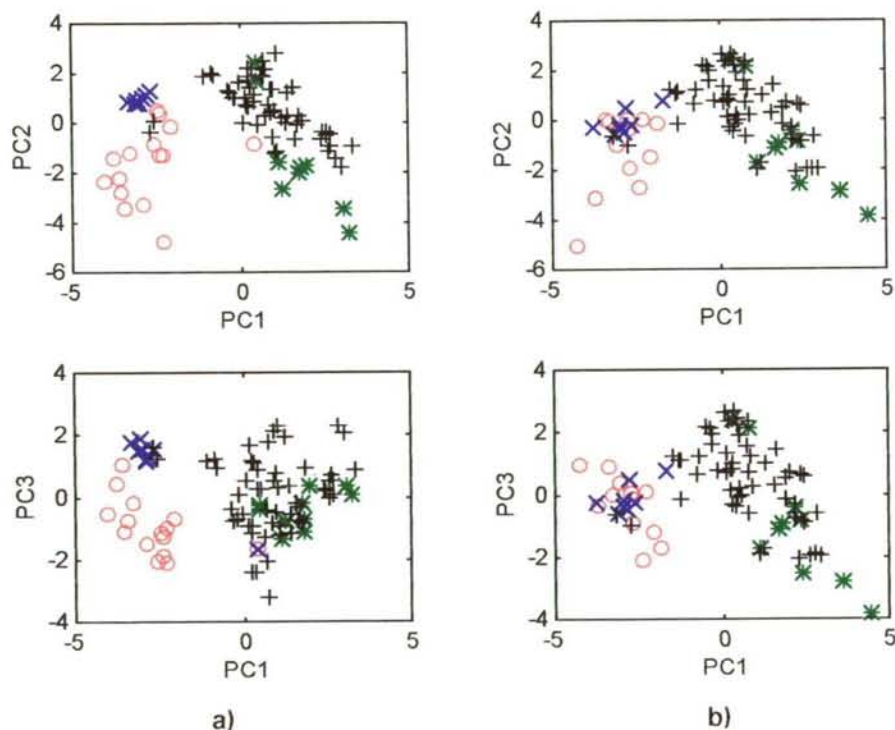


FIGURA 10.- Representaciones bidimensionales del PC1-PC2 y PC1-PC3 para el a) primer y b) segundo muestreos (\bigcirc zona1a, \times zona1b, $*$ zona2a, $+$ zona2b)

En la **zona 2** los puntos con scores más negativos se corresponden mayoritariamente con las muestras de la Avda. de Alfonso Molina, permitiendo una ligera separación con respecto a las muestras de jardines, cuyos scores son principalmente ≥ 0 . Para los jardines, los valores para el Pb se encuentran en el intervalo de $100\text{--}300 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, para el Cr $\approx 25 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y Ni $\approx 20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. En la Avda. los

niveles son mayores : $Pb \geq 500 \mu g.g^{-1}$, $Cr \approx 30 \mu g.g^{-1}$ y $Ni \approx 35 \mu g.g^{-1}$.

En lo que se refiere a los componentes tercero y cuarto, que explican conjuntamente un 21% de la varianza, simplemente confirman las pautas anteriores si bien de forma poco relevante (Figura 10). El PC3 está fundamentalmente asociado a Mn y MO, y el PC4 claramente relacionado con el pH (Tabla II).

2.2.- SEGUNDO MUESTREO

En este muestreo se explica un 83% de la varianza inicial mediante la utilización de cinco componentes principales (Tabla III).

TABLA III.- Análisis de Componentes Principales para el Segundo muestreo

VARIABLE	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Cd	-0.38	0.26	0.12	-0.12	-0.06
Co	0.37	0.35	-0.06	-0.07	-0.07
Cu	-0.34	0.32	0.21	0.05	0.04
Cr	0.27	0.43	0.04	-0.01	-0.12
Fe	0.41	0.27	0.17	0.12	0.03
Mn	0.22	0.13	0.15	0.69	0.11
Ni	0.09	0.42	-0.35	-0.23	-0.45
Pb	-0.33	0.35	0.07	0.07	0.12
Zn	-0.38	0.27	0.16	0.04	-0.01
Humedad	0.19	0.18	0.11	-0.47	0.77
MO	0.08	-0.02	0.69	0.07	-0.14
pH	-0.13	0.17	-0.49	0.44	0.37
%Varianza explicada	34.7	19.8	12.3	9.4	6.6
%Varianza acumulada	34.7	54.5	66.8	76.2	82.8

El primero explica un 35% y está fundamentalmente asociado al Fe, Zn, Cd y Co, relacionado esencialmente con el material originario del suelo. El segundo (20%) se asocia a Cr, Ni y Pb y parece indicar el efecto antropogénico mencionado para el primer muestreo. El tercero (12%) a la MO y el cuarto (9%) relacionado al Mn. Cabe destacar la mayor relevancia del Zn y Cd en el primer componente principal con respecto a lo manifestado en el primer muestreo.

La Figura 11 muestra una representación tridimensional de las muestras para el subespacio PC1-PC2-PC3.

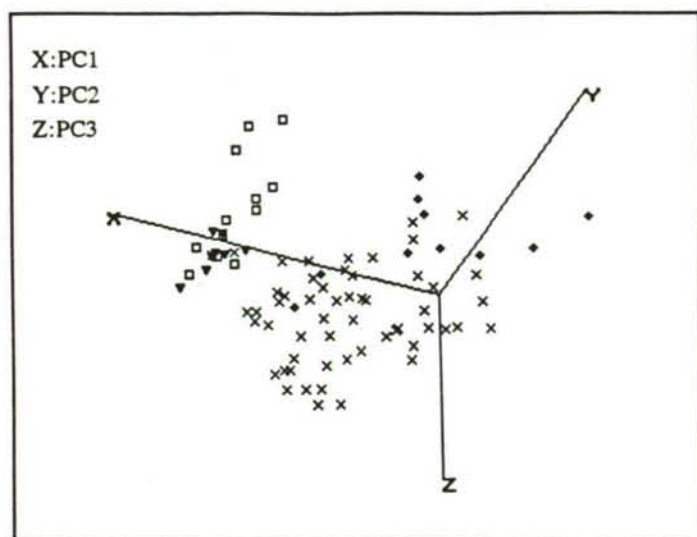


FIGURA 11.- Representación tridimensional PC1-PC2-PC3 para el Segundo muestreo

En esta gráfica se observa, comparándola con la obtenida para el primer muestreo, una mayor dispersión de las muestras y una menor diferenciación entre los subgrupos identificados en las dos grandes zonas bajo estudio. Su justificación podría encontrarse en el cambio de las condiciones climatológicas, que en este muestreo corresponden a un clima invernal. Por este motivo, se pueden provocar alteraciones en el comportamiento y valores de las variables estudiadas.

En la Figura 10b se observa que el primer componente principal diferencia los dos grandes bloques de muestras, si bien, no tan claramente. Scores negativos se corresponden a la zona 1 y scores próximos a cero o positivos a la zona 2.

El segundo componente no nos permite, en este caso, la apreciación de los subgrupos antes señalados; y lo mismo cabe decir para el tercer y cuarto componente (éste no representado).

Con respecto a los niveles de los metales que influyen en el PC1, mencionar que se mantienen análogos a los del primer muestreo.

2.3.- TERCER MUESTREO

En el tercer muestreo se explica un 84% de la varianza considerando cinco componentes principales. El primero explica un 37% y está fundamentalmente asociado a Fe, Co y Zn, con una interpretación ligada a un origen natural, al igual que en los muestreos anteriores. El segundo (21%) se define fundamentalmente por el Pb, Ni y Cr y, menos, por Cd. Se trata de un componente que describe el efecto de la contaminación. El tercero (11%) asociado a MO y pH, y el cuarto (8%) al Mn (Tabla IV).

TABLA IV.- Análisis de Componentes Principales para el Tercer muestreo

VARIABLE	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Cd	-0.31	0.36	0.10	-0.05	-0.08
Co	0.41	0.22	-0.11	-0.06	-0.06
Cu	-0.24	0.32	0.08	0.41	0.45
Cr	0.30	0.43	-0.04	-0.15	-0.06
Fe	0.42	0.14	-0.12	0.16	-0.01
Mn	0.22	-0.01	-0.46	0.66	-0.12
Ni	0.25	0.43	-0.01	-0.24	-0.01
Pb	-0.25	0.43	0.02	0.14	-0.07
Zn	-0.32	0.35	0.00	0.06	0.02
Humedad	0.22	0.09	0.30	0.26	0.86
MO	0.08	-0.11	0.63	0.42	-0.40
pH	-0.29	-0.05	-0.50	0.13	0.14
% Varianza explicada	36.8	21.4	11.3	7.9	6.4
% Varianza acumulada	36.8	58.2	69.5	77.4	83.8

La Figura 12 recoge la distribución de las muestras en el primer subespacio.

Se produce una pauta de distribución similar al primer muestreo, apreciándose de nuevo una separación clara de los grandes bloques de muestras. Sin embargo, tal como ocurría en el segundo muestreo, no es sencilla la diferenciación de las muestras de la Avda. de Alfonso Molina y Jardines, ni las muestras de Autopista y los suelos de cultivo.

En la Figura 13a se ve como el PC1 es capaz de dividir las muestras en dos bloques, siguiendo la regla de clasificación vista en el primer muestreo.

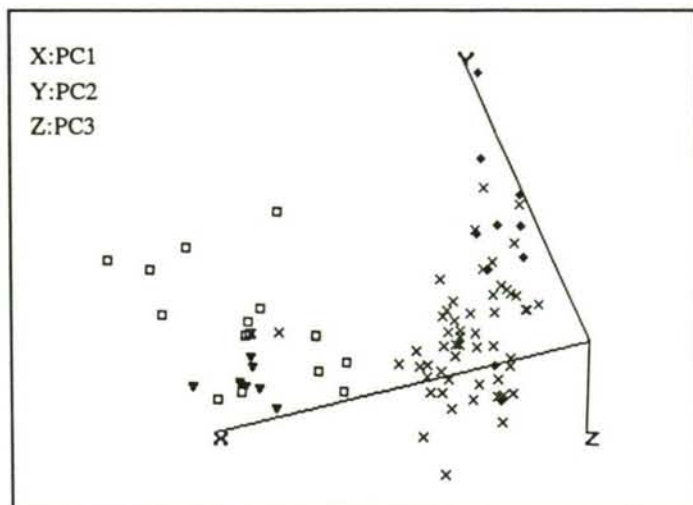


FIGURA 12.- Representación tridimensional PC1-PC2-PC3 para el Tercer muestreo

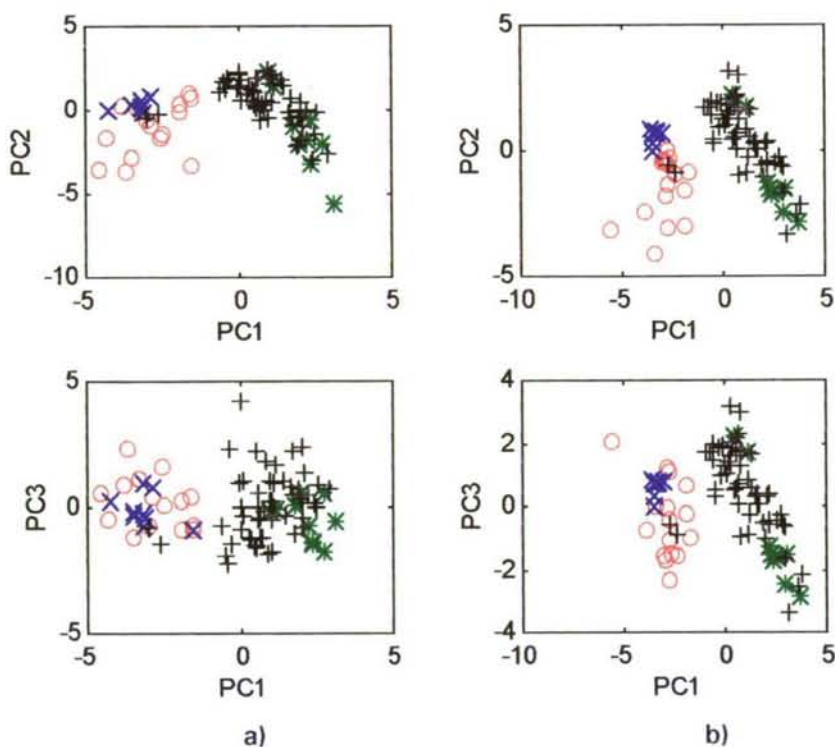


FIGURA 13.- Representaciones bidimensionales del PC1-PC2 y PC1-PC3 para el (a) tercer y (b) cuarto muestreos (\bigcirc zona1a, \times zona1b, $*$ zona2a, $+$ zona2b)

El segundo componente principal permite apreciar un reagrupamiento de las muestras de suelos de cultivo (transectos) y una tendencia a la diferenciación de las muestras de la Autopista de forma similar a lo que ocurría en el primer muestreo. También en la zona 2 se observa como las muestras de la Avda. de Alfonso Molina se reagrupan con scores claramente negativos para este componente.

2.4.- CUARTO MUESTREO

El cuarto muestreo queda definido por cinco componentes principales que explican un 86% de la varianza inicial del sistema (Tabla V).

TABLA V.- Análisis de Componentes Principales para el Cuarto muestreo

VARIABLE	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Cd	-0.35	0.29	0.10	0.06	0.02
Co	0.38	0.30	0.02	-0.02	-0.03
Cu	-0.30	0.30	0.22	0.01	-0.30
Cr	0.24	0.47	0.01	-0.14	0.23
Fe	0.40	0.19	0.07	0.07	-0.12
Mn	0.28	0.05	0.26	0.53	-0.58
Ni	0.22	0.44	0.05	-0.07	0.11
Pb	-0.30	0.32	0.20	-0.06	0.07
Zn	-0.35	0.25	0.24	0.02	0.03
Humedad	0.06	-0.18	0.55	0.51	0.59
MO	0.00	-0.25	0.60	-0.45	-0.32
pH	-0.29	0.10	-0.32	0.46	-0.19
%Varianza explicada	41.2	20.2	11.3	6.8	6.2
%Varianza acumulada	41.2	61.4	72.7	79.5	85.8

El primer componente explica un 41% y está asociado principalmente al Fe y Co, elementos relacionados con el origen natural del suelo, y en menor extensión con el Zn y Cd. El PC2 explica un 20% y se relaciona con Cr y Ni, y, menos, con el Pb y Cu; metales con origen fundamentalmente antropogénico. El tercero (11%) se encuentra definido por MO y Humedad, y por último el cuarto, que explica un 7%, con Mn y Humedad.

La representación tridimensional de las muestras (Figura 14) revela un comportamiento totalmente similar al observado en el primer muestreo. Siendo tal vez un reflejo de la analogía de las condiciones climatológicas y prácticas domésticas.

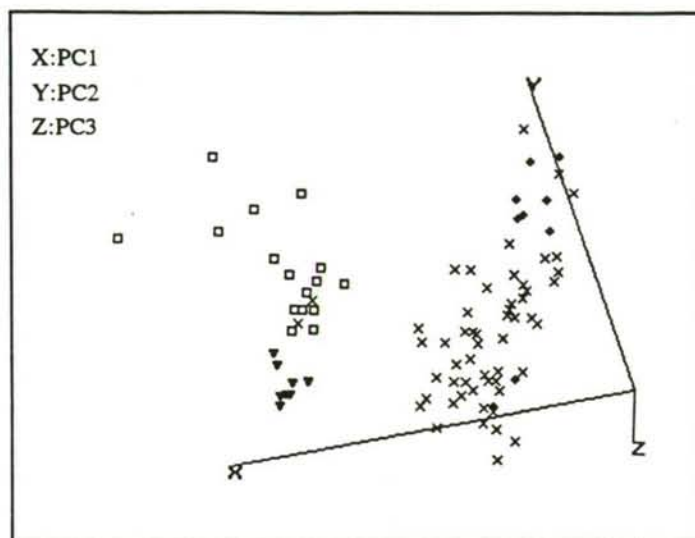


FIGURA 14.- Representación tridimensional PC1-PC2-PC3 para el Cuarto muestreo

La Figura 13b muestra, en el subespacio PC1-PC2, como el PC1 diferencia claramente las dos grandes zonas (scores -1,5 a -6, zona 2; scores entre -1 y 5, zona 1). El PC2, análogamente al muestreo primero, permite una diferenciación entre los subgrupos de las dos zonas. Para la zona 1 las muestras de suelos de cultivo (*subzona 1b*) tienen scores ≥ 0 , mientras que las de autopista (*subzona 1a*) tienen en general valores ≤ 0 . Para la zona 2 se puede apreciar como las muestras de la Avda. de Alfonso Molina (*subzona 2a*) tienen scores marcadamente negativos. El PC3 parece confirmar la tendencia del PC2.

A su vez, estas cuatro áreas quedan bastante bien caracterizadas por las diferencias en los contenidos metálicos. Con respecto a las variables asociadas al primer componente, la **zona 2** presenta valores de $\text{Fe} \leq 25 \text{ mg.g}^{-1}$, $\text{Co} \leq 7 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, $\approx 300 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1} \text{ Zn}$. Para la **zona 1** los niveles de Fe son del orden de 40 mg.g^{-1} , $\text{Co} \approx 20 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, $\text{Zn} \leq 100 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$.

En cuanto a las variables que definen el PC2, para los suelos de cultivo el Cr es aproximadamente de $45 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ y $\text{Ni} \approx 80 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$; los de autopista: $\text{Cr} \approx 65 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$, $\text{Ni} 40\text{-}100 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$; para los jardines: $\text{Cr} \approx 15 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ y $\text{Ni} \approx 15 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$; y por último para las muestras de la Avda. de Alfonso Molina $\text{Cr} \approx 35 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ y $\text{Ni} \approx 30 \text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$.

2.5.- PAUTAS GENERALES DE LOS COMPONENTES PRINCIPALES

Como se ha podido observar a lo largo de los cuatro muestreos, las pautas generales que siguen las muestras (obviando lógicas diferencias) son bastante similares y pueden resumirse en unas breves consideraciones:

- 1.- Se produce una clara diferenciación de las dos grandes zonas bajo estudio, considerando las variables asociadas, en cada caso, al primer componente principal. El material parental del suelo es el responsable de esta clara división.
- 2.- Las muestras de cultivo, tomadas en transectos perpendiculares a la autopista, forman en general un grupo muy compacto y homogéneo, presentando contenidos metálicos claramente inferiores a las suelos próximos a la Autopista A-9, lo que pone de relieve distintos niveles de contaminación según los metales estudiados.
- 3.- Los Jardines y Avda. de Alfonso Molina también se diferencian entre sí, aunque de forma no tan nítida debido a que se encuentran bajo la influencia de fuentes de contaminación y condiciones medioambientales muy similares.
- 4.- Muestras de la Autopista A-9 constituyen un grupo bastante disperso. Las razones fundamentales podrían encontrarse en la distancia entre puntos de muestreo, influencia del trazado, dirección y velocidad del viento, proximidad de industrias, mayor heterogeneidad de los suelos implicados, etc.
- 5.- Las muestras de la Avda. de Alfonso Molina forman un grupo medianamente homogéneo, con excepción de las muestras 30 y 31, asociadas a los jardines, ya que han sido tomadas a una distancia de aproximadamente 5 y 25 m del borde de la calzada, respectivamente; lo cual refleja que el nivel de metales pesados disminuye al aumentar la distancia al foco emisor. Resultados que también han sido referenciados por MUNCH (1993) y PIRON-FRENET *et al.* (1994).
- 6.- Para explicar un alto porcentaje de la varianza sería necesario considerar un número elevado de componentes principales, lo cual no siempre conduciría a "loadings" fáciles de interpretar desde el punto de vista medioambiental. Por otra parte, también se ha observado que los componentes principales más

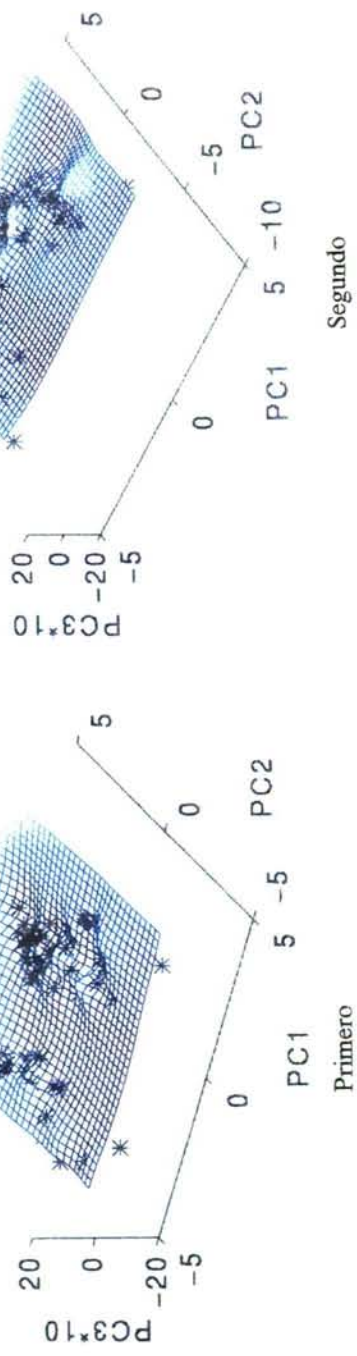
elevados se asocian a alguna variable específica. Ambas cuestiones igualmente han sido señaladas por SCHAUG *et al.* (1990), POUYAT *et al.* (1991) y GONZÁLEZ *et al.* (1992). Siendo una de las causas principales la baja correlación alcanzada entre variables en los estudios medioambientales (POUYAT *et al.*, 1991).

7.- Como se puede apreciar a partir de las representaciones PC1-PC2, las muestras quedan distribuidas de una forma muy particular ya que en todos los casos se observa la forma: " \wedge ", que se distingue bien en las representaciones tridimensionales de la Figura 15. En ellas también se aprecia la clara diferenciación entre las dos grandes zonas.

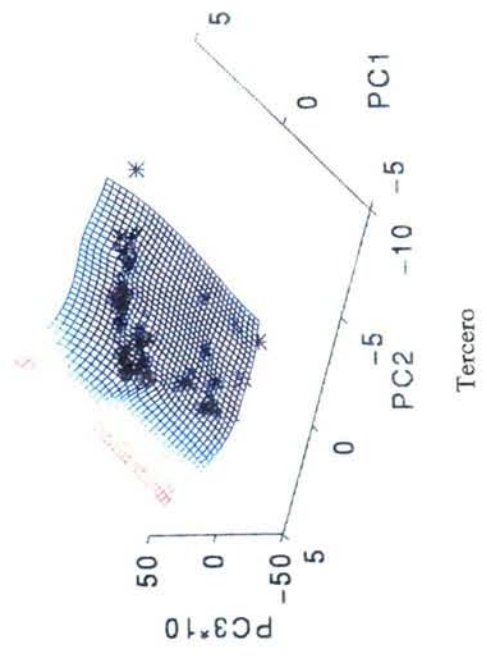
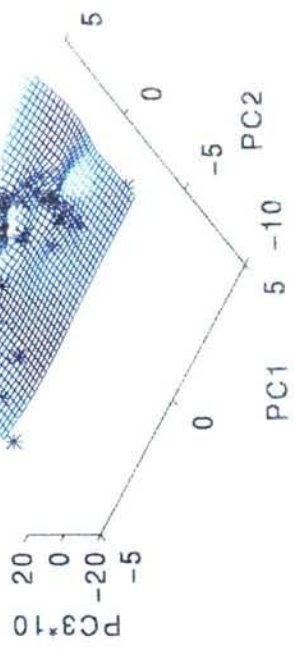
8.- Para verificar y estudiar más detalladamente esta estructura en " \wedge " se ha optado por reunir los datos de todos los muestreos y realizar un *Análisis de Componentes Principales Conjunto*. La Tabla VI muestra como las variables asociadas a los tres primeros componentes principales son esencialmente las mismas que cuando se consideran los muestreos individuales.

TABLA VI.- Análisis de Componentes Principales para todos los muestreos

VARIABLE	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Cd	-0.35	0.30	0.08	-0.09	-0.10
Co	0.39	0.31	-0.02	-0.01	0.04
Cu	-0.31	0.32	0.20	0.08	-0.10
Cr	0.27	0.45	0.01	-0.14	0.16
Fe	0.42	0.21	0.14	0.14	-0.08
Mn	0.24	0.07	0.28	0.71	-0.24
Ni	0.21	0.45	-0.08	-0.20	0.14
Pb	-0.31	0.38	0.12	0.01	-0.04
Zn	-0.36	0.27	0.17	0.04	-0.09
Humedad	0.03	-0.11	0.54	-0.14	0.73
MO	0.06	-0.17	0.70	-0.12	-0.26
pH	-0.22	0.04	-0.15	0.60	0.51
% Varianza explicada	35.4	20.1	10.6	8.0	7.9
% Varianza acumulada	35.4	55.5	66.1	74.1	82.0



Segundo



Cuarto

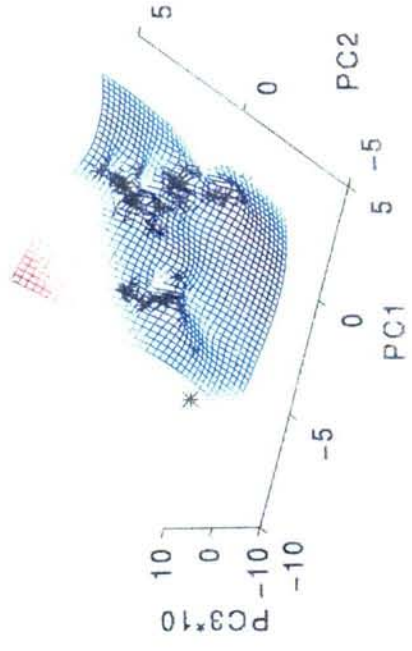


Figura 15.- Representación tridimensional PC1-PC2-PC3 para todos los muestreos

La Figura 16 mantiene bien definida esta forma " \wedge ", donde la rama de la izquierda se corresponde con la **zona 1** y la de la derecha con la **zona 2**. Se aprecia también como los puntos sugieren una buena correlación dentro de cada zona, que resulta interesante analizar.

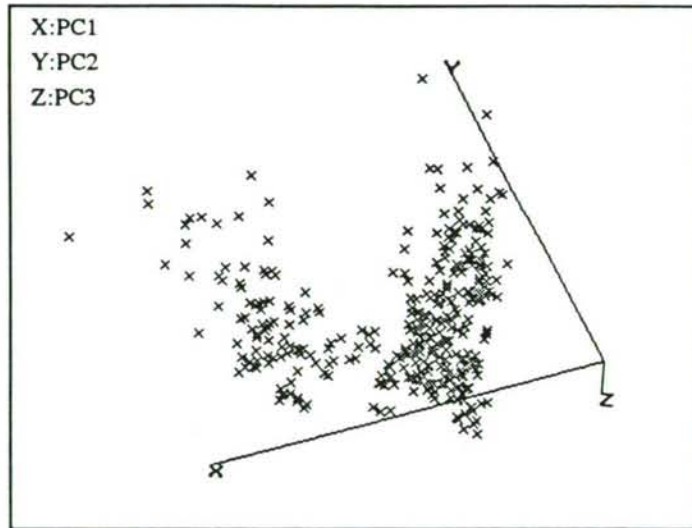


FIGURA 16.- Representación tridimensional PC1-PC2-PC3 para todos los muestreos en conjunto

Empleando la *Regresión por Mínimos Cuadrados* se obtiene una correlación bastante buena para los Jardines y Avda. de Alfonso Molina, y no tan satisfactoria para las muestras de la Autopista, debido a la mayor dispersión de las mismas en esta zona (Figura 17).

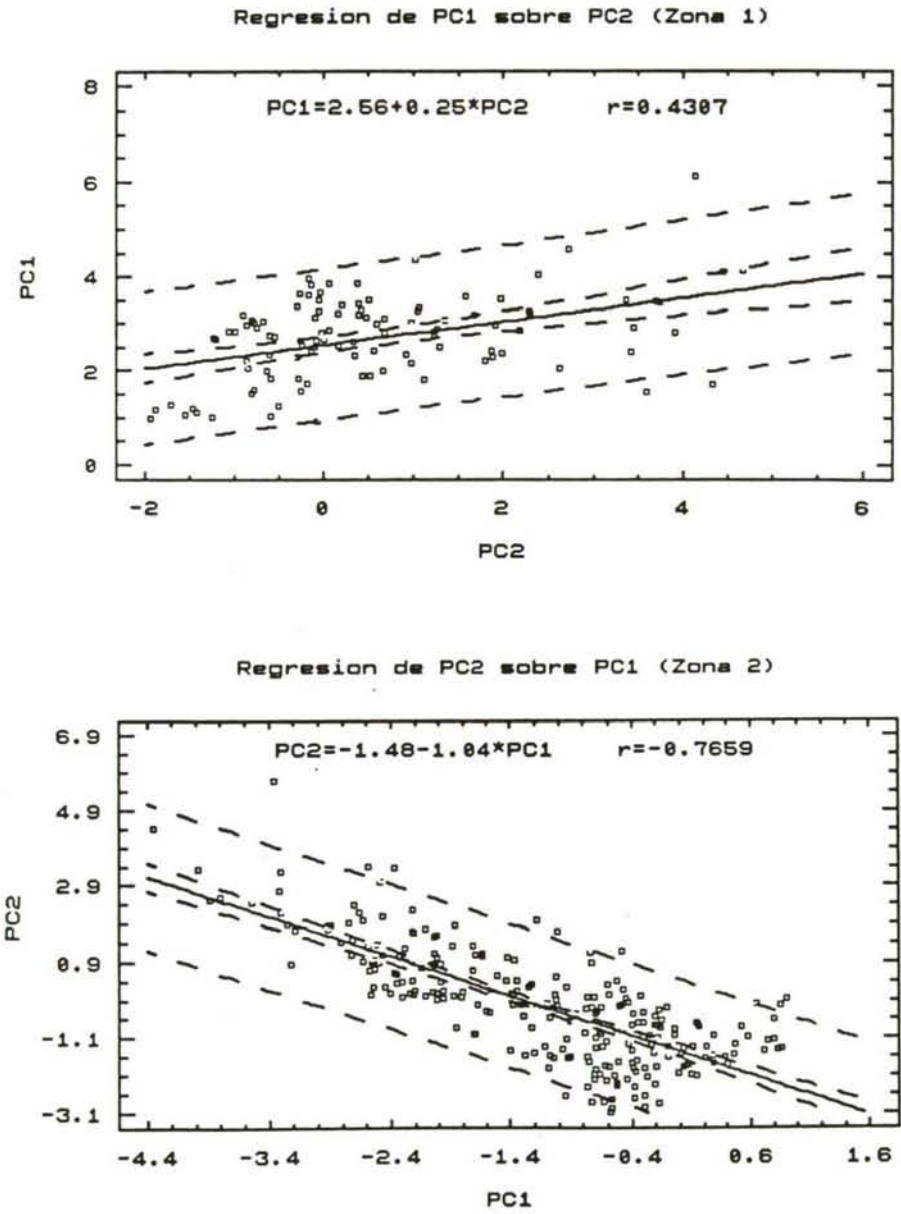


FIGURA 17.- Análisis de Regresión, PC1-PC2, para cada Zona

En ella se aprecia como las muestras de la Avda. de Alfonso Molina tienen scores positivos y elevados en PC1 y negativos en PC2, mientras que la mayor parte de las muestras de los Jardines tienen un valor menor o igual a cero en PC1 y positivos para PC2. Para la zona 2 las muestras de suelos de cultivo presentan los mínimos scores tanto en PC1 como en PC2.

Cabe destacar, que al realizar este estudio considerando los datos de los cuatro muestreos, de manera conjunta, se confirman las conclusiones expuestas para cada muestreo individual.

3.- BÚSQUEDA DEL NÚMERO ÓPTIMO DE COMPONENTES PRINCIPALES

De cara a los estudios posteriores resulta imprescindible seleccionar el número de componentes principales que mejor describa las características de los sistemas bajo estudio. La diferencia esencial entre este apartado y el anterior estriba en que en aquel se pretendía una descripción química tanto de loadings como de scores; ahora por el contrario, lo que se necesita es el mínimo número de componentes principales que retienen la máxima información posible de acuerdo con criterios objetivos.

Dado que no hay un criterio unánime en la bibliografía estadística para esta selección, se han aplicado conjuntamente diversos criterios. Para ello se han seguido las pautas descritas por BLANCO *et al.* (1994): criterios de porcentaje de varianza explicada, razón de autovalores, y criterio de Malinowski.

Como criterio más fiable y muy aceptado actualmente, tal como recoge OSTEN *et al.* (1988), se aplicó la técnica "*Cross-validation*", en la forma propuesta por EASTMENT *et al.* (1982). Estas dos técnicas conducen a resultados análogos permitiendo la selección del número de componentes principales.

A título de ejemplo se presentan dos de las gráficas obtenidas aplicando el *Criterio de Malinowski*, el cual se ha manifestado como un test rápido y sencillo para el establecimiento del número óptimo de componentes principales (Figura18).

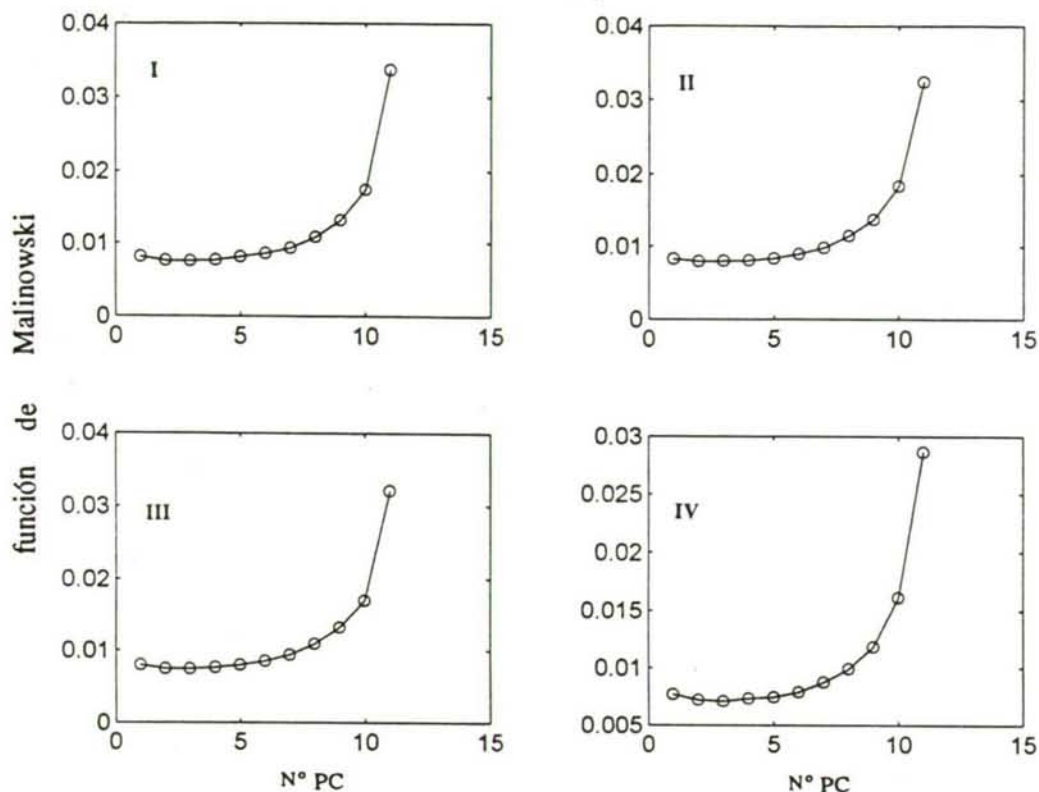


FIGURA 18.- Criterio de Malinowski para la selección del número óptimo de componentes principales

Mediante estos tests se obtiene que para todos los muestreos *dos componentes principales* son suficientes para explicar la estructura interna de los datos. Este hecho se considera afortunado y favorable ya que a priori no tendríamos ninguna razón para justificar la igualdad del número de componentes adecuados a lo largo de los distintos muestreos.

4.- SELECCIÓN DEL NÚMERO MÍNIMO DE VARIABLES ORIGINALES PARA DESCRIBIR LAS MUESTRAS

Cuando se realizan estudios ambientales (o de otro tipo) una cuestión frecuentemente planteada por los químicos analíticos es si en estudios posteriores, e incluso en los recién realizados, es necesario mantener todo el conjunto de variables originales que se han empleado. La idea es, por tanto, buscar el mínimo número de variables originales que son necesarias y suficientes para describir la distribución de las muestras, ello implica que este mínimo número de variables deberá permitir que se sigan observando las mismas pautas principales y grupos de muestras que en el caso de considerar todas las variables iniciales. Lo cual tiene una gran repercusión a nivel de costes económicos, trabajo de laboratorio, equipamiento, monitorizaciones futuras, etc.

Si bien se han empleado diversas técnicas con esa pretensión, por ej. análisis discriminante, KRIEG *et al.* (1994); selección de las variables asociadas a los primeros componentes, etc; ninguna de ellas permite la selección de variables analíticas originales sino más bien combinaciones lineales o factores abstractos. La solución ha sido propuesta por KRZANOWSKI (1987a,1987b) y recientemente aplicada con fines industriales por DEANE *et al.* (1989) y ANDRADE *et al.* (1993), y extendidos de forma preliminar al análisis ambiental por ANDRADE *et al.* (1994).

Partiendo del número óptimo de componentes principales establecido en el apartado anterior, y aplicando los algoritmos descritos en las referencias señaladas, se llega a la selección de *dos variables* que permiten una buena descripción del sistema (Tabla VII).

Se observa una excelente concordancia entre las variables seleccionadas para cada uno de los muestreos, con unas diferencias mínimas que desaparecerían si se considerasen las tres variables más relevantes; si bien, lo matemáticamente correcto es elegir dos.

TABLA VII.- Selección del mínimo número de variables que describen el sistema

		VARIABLE SELECCIONADA	ULTIMA VARIABLE RETENIDA	Nº COMPONENTES PRINCIPALES
MUESTRO	I	Co, Pb	Cd	2
	II	Co, Pb	Cd	2
	III	Co, Pb	Cd	2
	IV	Pb, Cd	Co	2

En las Figuras 19 a la 22 se demuestra la bondad del criterio de selección mediante la comparación entre el subespacio PC1-PC2 obtenido para cada muestreo considerando todas las variables y el subespacio PC1-PC2 considerando sólo las variables seleccionadas, indicadas en la tabla anterior.

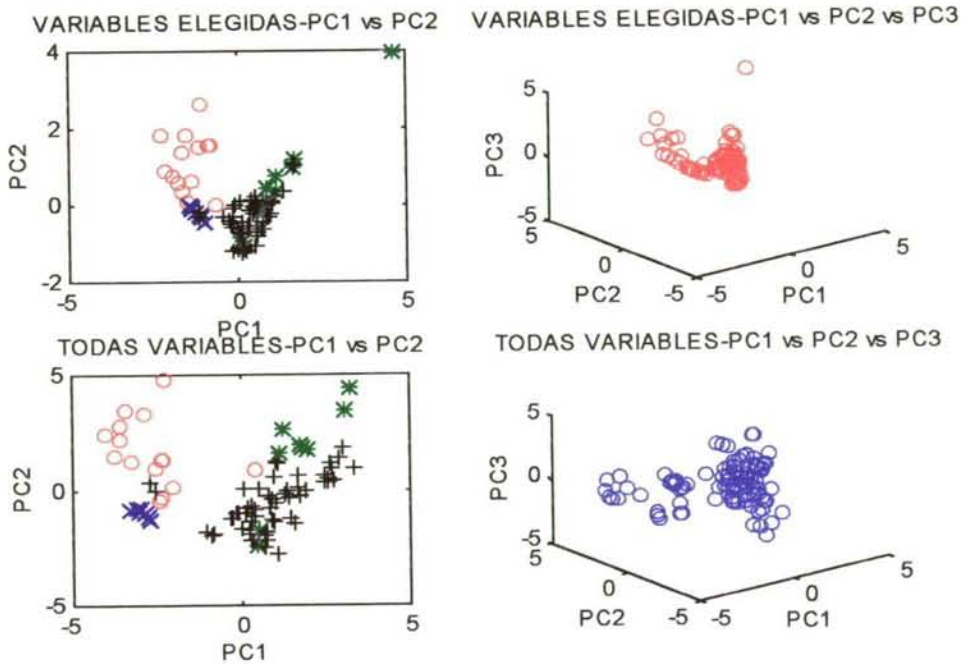


FIGURA 19.- ^{a)} Comparación de los subespacios PC1-PC2 con ^{b)} todas las variables y ^{b)} sólo con las variables seleccionadas. Primer muestreo

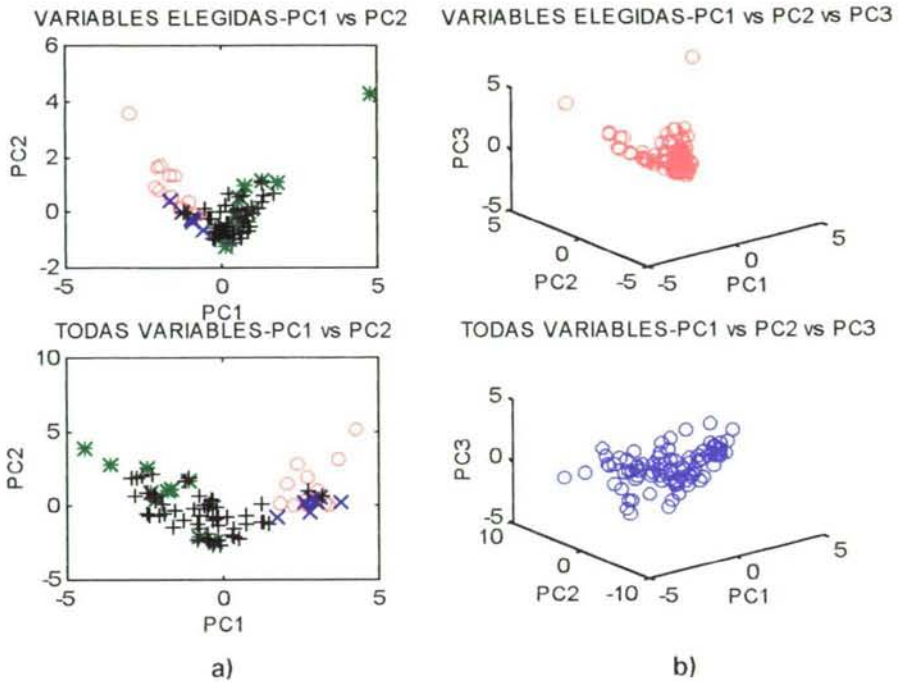


FIGURA 20.- Comparación de los subespacios PC1-PC2 con (a) todas las variables y (b) sólo con las variables seleccionadas. Segundo muestreo

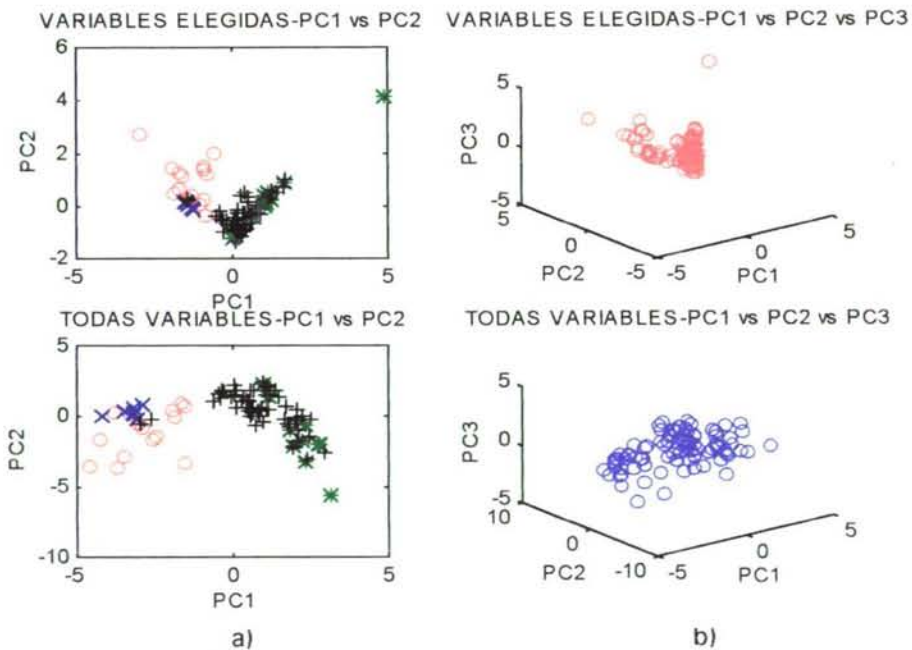


FIGURA 21.- Comparación de los subespacios PC1-PC2 con (a) todas las variables y (b) sólo con las variables seleccionadas. Tercer muestreo

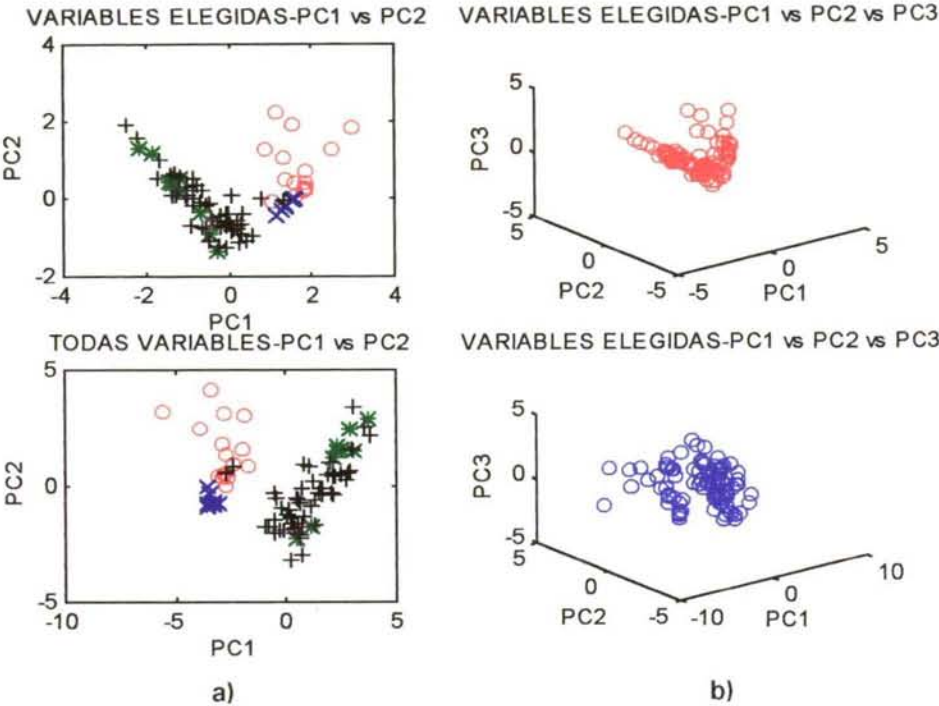


FIGURA 22.- Comparación de los subespacios PC1-PC2 con (a) todas las variables y (b) sólo con las variables seleccionadas. Cuarto muestreo

5.- INTERCOMPARACIÓN DE LOS CUATRO MUESTREOS

Una de las vías empleadas para comparar diferentes muestreos ha sido la comparación de los "loadings" y variables que influyen en los primeros componentes principales. Ahora bien, esta técnica es altamente discutible ya que como mínimo se puede argumentar que las muestras no son, desde luego, similares.

La solución adecuada sería aplicar una técnica que analizase si las principales fuentes de variación entre las muestras difieren de muestreo a muestreo (pautas generales). Esta técnica existía a nivel matemático aunque, hasta donde se ha podido saber, nunca ha sido aplicada a Análisis Medioambiental. Dicha técnica, ya aludida en apartados anteriores, recibe el nombre de *Rotaciones Procrusteanas* (KRZANOWSKI, 1988). Sin entrar en detalles, al no ser éste el objeto de la presente memoria, al final se consigue obtener un "*subespacio consenso*" que podría entenderse como un subconjunto de componentes principales que mejor describiría las pautas de distribución de las muestras a lo largo de los diferentes muestreos.

Para su interpretación es necesario el estudio combinado de los loadings del subespacio consenso y de los subespacios de componentes principales originales. Tales datos se presentan en la Tabla VIII. Los "loadings" de los subespacios originales se han recogido ya en las Tablas II a V.

Para cada tamaño de los subespacios originales considerado (2, 3 y 4 PC originales) el primer vector consenso muestra cuáles son las pautas de distribución de más similares de las muestras entre los cuatro muestreos; el segundo vector consenso revela las pautas donde también se parecen, aunque menos que en el primer vector, y así sucesivamente. Llega un momento para el cual en lugar de explicar semejanzas se explican diferencias entre las distintas pautas de distribución. Para favorecer este estudio, no sólo se trabaja con vectores abstractos sino que a partir de ellos es posible obtener una medida en ángulos de la diferencia entre las pautas de las muestras. Obviamente a menor ángulo, mayor parecido.

TABLA VIII.- Intercomparación de los muestreos. Subespacio consenso

VARIABLE	TAMAÑO DEL SUBESPACIO CONSIDERADO								
	2 PC		3 PC			4 PC			
Cd	0.46	-0.06	0.46	0.00	0.11	0.46	-0.05	-0.07	-0.10
Co	-0.16	-0.49	-0.10	0.49	-0.05	-0.07	0.47	0.06	-0.17
Cu	0.43	-0.10	0.44	0.05	0.21	0.47	0.04	-0.16	0.12
Cr	0.02	-0.54	0.07	0.52	0.00	0.10	0.47	0.02	-0.26
Fe	-0.24	-0.40	-0.18	0.45	0.11	-0.12	0.48	-0.09	0.05
Mn	-0.17	-0.16	-0.13	0.26	0.19	-0.03	0.41	-0.05	0.70
Ni	0.07	-0.48	0.13	0.45	-0.12	0.13	0.38	0.11	-0.35
Pb	0.46	-0.15	0.47	0.09	0.12	0.49	0.06	-0.08	-0.03
Zn	0.45	-0.03	0.46	0.00	0.18	0.47	-0.03	-0.11	0.04
Humedad	-0.10	0.01	-0.09	0.02	0.43	-0.03	0.07	-0.32	0.18
MO	-0.15	0.10	-0.15	-0.07	0.72	-0.07	0.00	-0.71	0.12
pH	0.22	0.04	0.22	-0.02	-0.36	0.20	0.01	0.55	0.46
Muestreo I	6.58	23.97	5.40	19.93	41.55	4.45	19.08	17.18	17.14
Muestreo II	6.35	19.01	5.47	15.22	22.09	3.88	9.45	14.34	41.16
Muestreo III	3.66	17.65	4.17	10.58	43.11	2.60	9.71	14.09	13.17
Muestreo IV	6.58	10.36	4.76	9.01	13.65	4.01	11.64	10.76	37.05
Suma cosenos	3.96	3.60	3.97	3.76	2.89	3.98	3.79	3.76	3.06

Por tanto, en la tabla anterior se puede ver como en el primer vector consenso, para los tres tamaños de subespacios considerados, las variables principales son Pb, Cd, Zn y en menor medida el Cu. Esto revela que éstas son las variables para las cuales la distribución de las muestras es más similar a lo largo de los cuatro muestreos.

El hecho de que algunas de las variables que se revelan como más importantes en cuanto a similaridad (por ej. el Pb, Cu) no aparezcan en los primeros componentes principales de los muestreos indica, simplemente, que estas variables no eran las que mejor explicaban la variabilidad de las muestras en cada muestreo. Pero a la hora de estudiar los parecidos en las pautas de distribución, sí resulta que éstas son las variables con respecto a las cuales la distribución de las muestras es más parecida en los diferentes muestreos. No obstante, también se puede apreciar que todas ellas tenían una influencia no despreciable en el primer componente principal.

En cuanto a los ángulos, presentan valores muy pequeños por lo que cabe esperar que las distribuciones de las muestras con respecto a las variables indicadas sean muy similares.

El segundo vector consenso se define principalmente por las variables Cr, Co y Ni, si bien a la hora de considerar el subespacio de cuatro componentes se produce un intercambio de Fe por Ni. Este cambio no es tan significativo como podría suponerse, ya que los pesos relativos de estas dos variables en todos los casos son del mismo orden.

Los ángulos de similitud que se alcanzan siguen siendo pequeños.

En lo que se refiere al tercer componente principal consenso se asocia a la MO. Si se observa su carta de control correspondiente (ver Figura 1) se aprecia una curiosa configuración, debido a que el primer muestreo no sigue las mismas pautas que los otros tres. Es por tanto lícito decir que a partir de este momento se observan las diferencias entre los muestreos.

Por último, el cuarto vector consenso está asociado fundamentalmente al Mn, el cual presenta una gran variabilidad entre los muestreos, reflejándose ésto en ángulos de hasta 40°.

Ya que en el apartado 3 se ha establecido que el número óptimo de componentes principales es dos, lo correcto sería considerar únicamente dos vectores consensos para realizar este estudio, pero hemos querido incluir los subespacios de tres y cuatro componentes principales, para confirmar y profundizar un poco más en los sistemas.

6.- ANÁLISIS DE AGRUPACIONES (ANÁLISIS CLUSTER)

A diferencia de las técnicas anteriores, el objetivo principal del *Análisis de Agrupaciones (Cluster)* es obtener grupos entre las muestras de forma que el investigador analizará los motivos de dichas asociaciones. El análisis Cluster presenta diferentes técnicas en función del criterio de agrupación y la medida de la distancia. Es bien sabido que no hay un único criterio para elegir cualquiera de los dos parámetros indicados, tal como indica HOPKE (1983). El "mejor criterio" es probar con diferentes posibilidades y, de acuerdo con la experiencia del investigador, elegir el que proporcione la mejor información.

De acuerdo con esta línea de actuación, se han probado distintos métodos de agrupaciones empleando todas las variables originales. En cualquiera de los casos la interpretación de los clusters resultó ser claramente insatisfactoria, ya que no se observaron pautas definidas, grupos homogéneos, etc.

Los clusters que se presentan a continuación fueron obtenidos empleando la *Distancia Euclídea al cuadrado* y el *Método del enlace promedio* entre clusters (SPSS/PC+, 1986).

Para simplificar los estudios e interpretaciones se optó por elegir como variables clasificatorias justamente aquellas que se habían revelado como más significativas en la descripción de las muestras de acuerdo con el Primer componente principal: Co y Fe.

En las Figuras 23 a 26 se presenta el dendrograma obtenido para cada muestreo.

La Figura 23 muestra el dendrograma para el primer muestreo, en él se aprecian dos grandes grupos. El primero, cluster A, corresponde a la zona 2 (Jardines y Avda. Alfonso Molina) abarcando valores para el Co de 3 a 9 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y para el Fe de 15 a 28 mg.g^{-1} . No se observa una diferenciación entre las muestras de los Jardines y los de la Avda., dada la similitud de sus características, tal como se señaló anteriormente; y probablemente debido al hecho de que sólo se consideran las dos variables que definen el primer componente principal, el cual revelaba únicamente la división de los suelos en estas dos zonas.

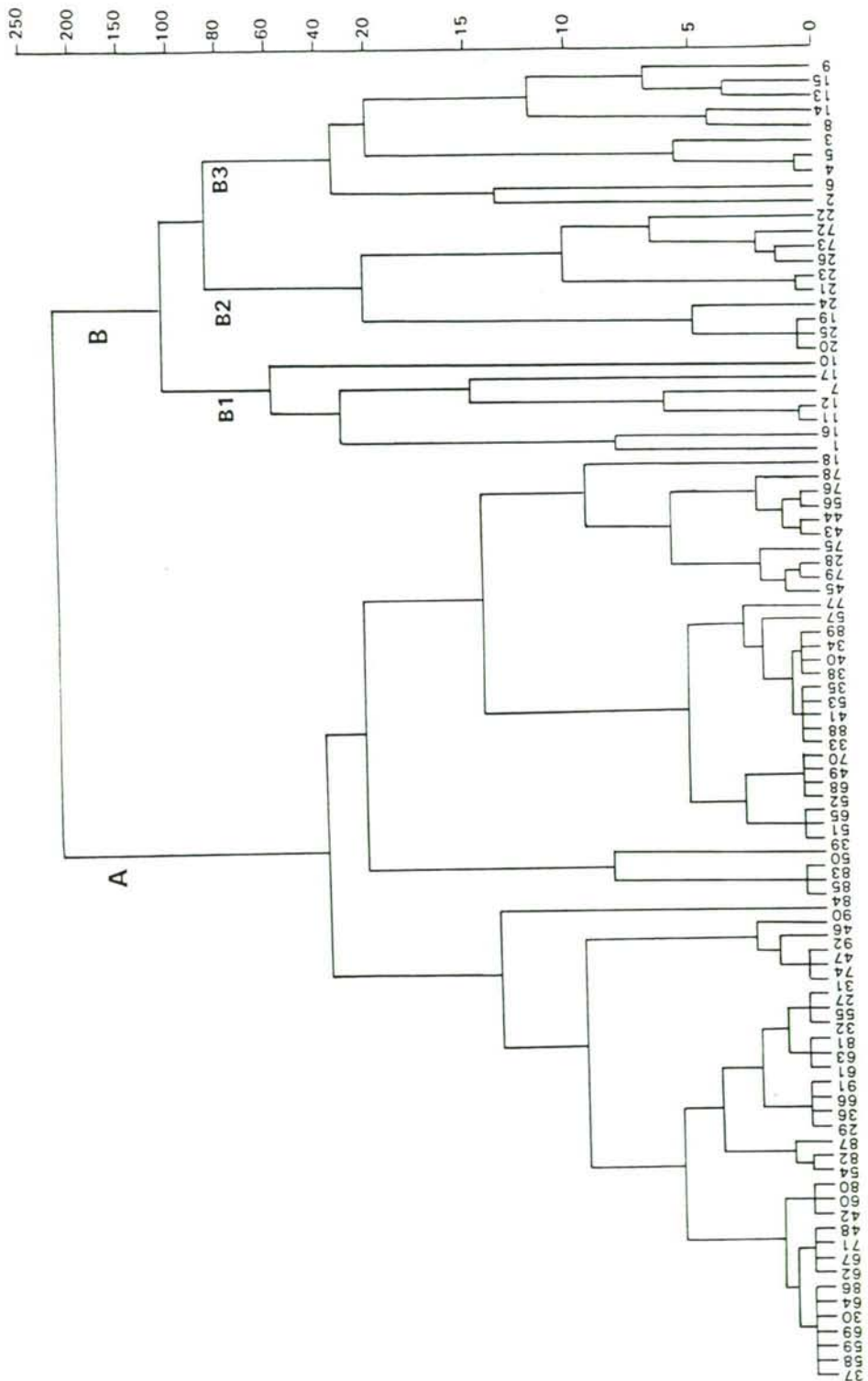


FIGURA 23.- Dendrograma para el primer muestreo

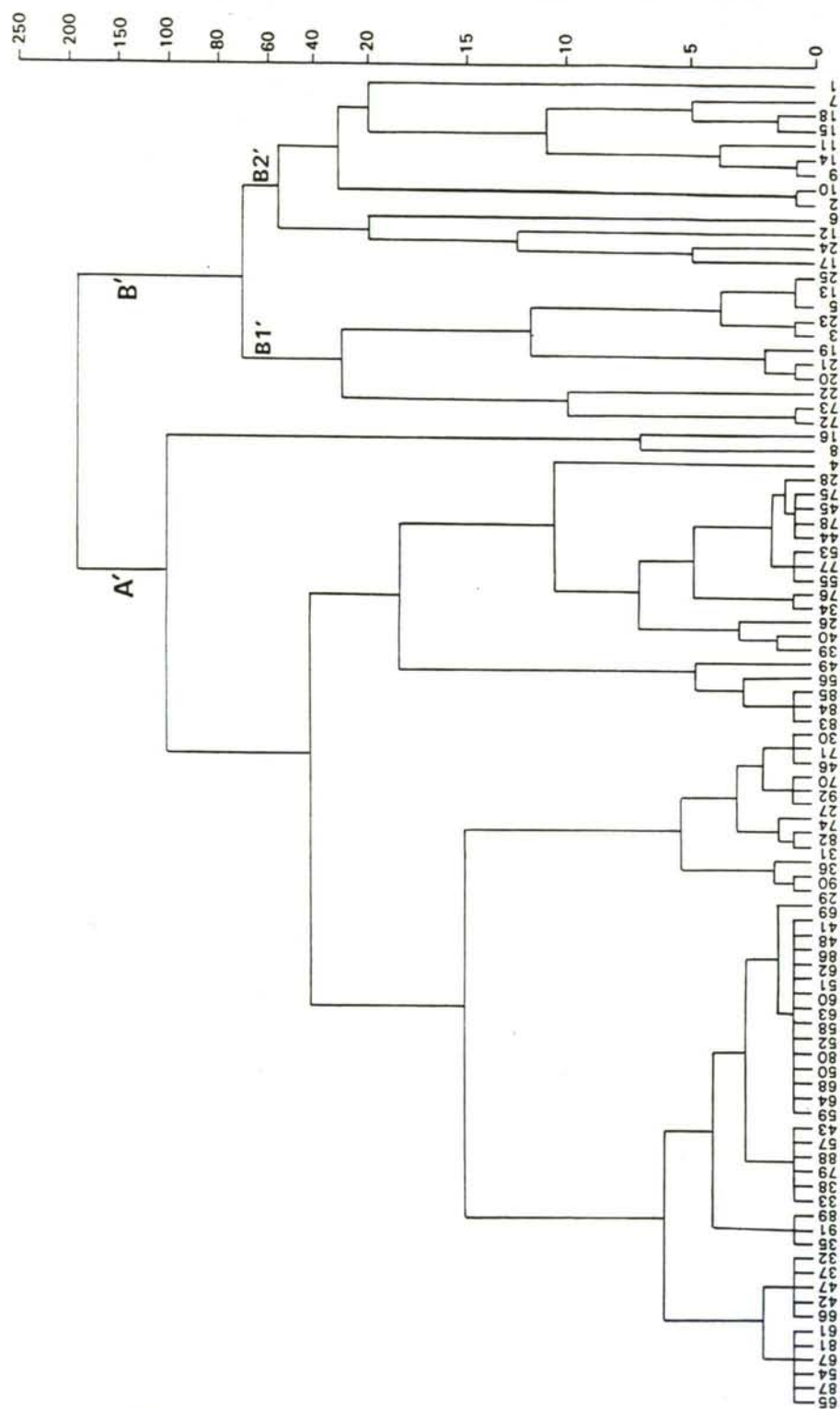


FIGURA 24.- Dendrograma para el segundo muestreo

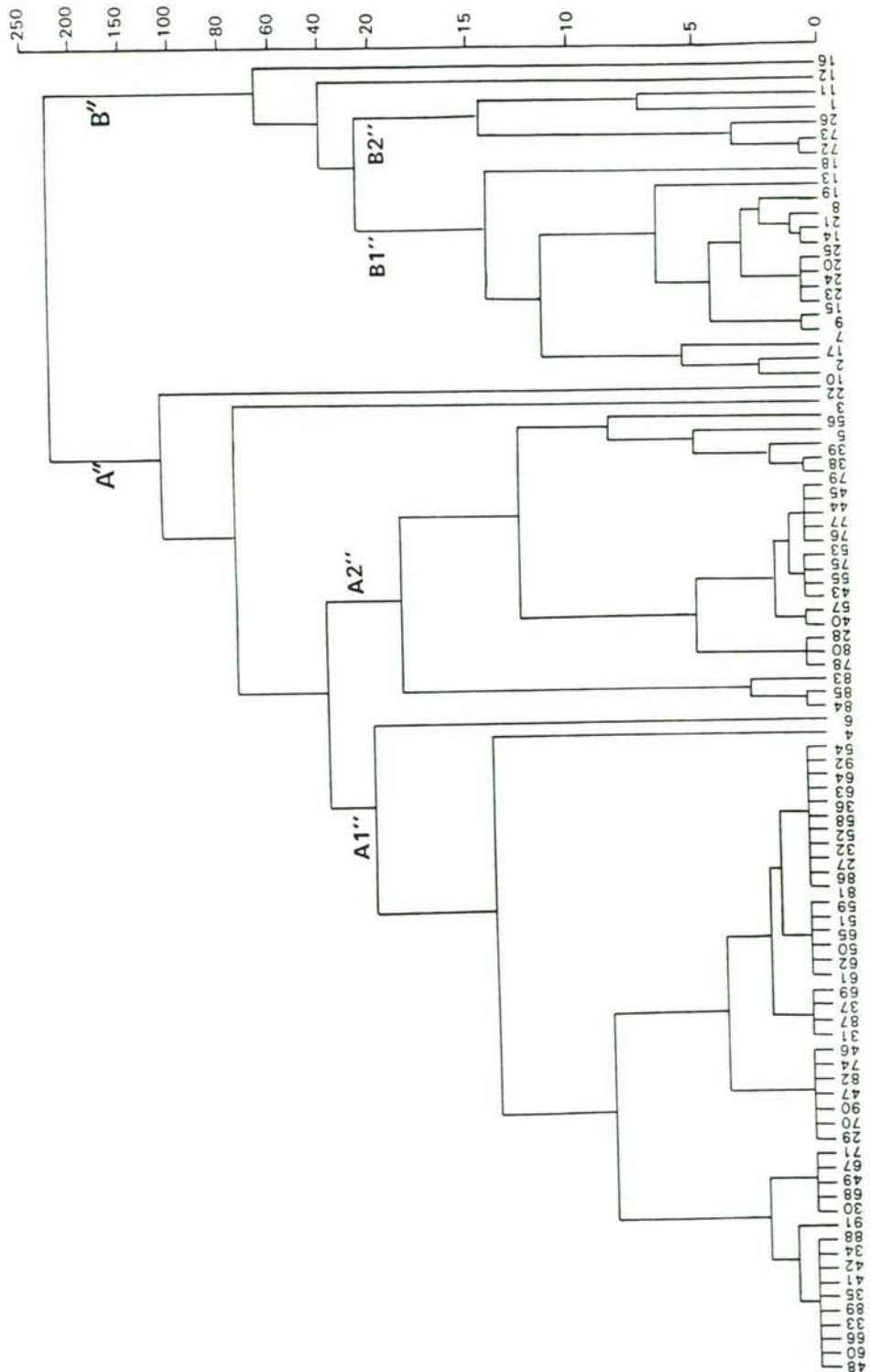


FIGURA 25.- Dendrograma para el tercer muestreo

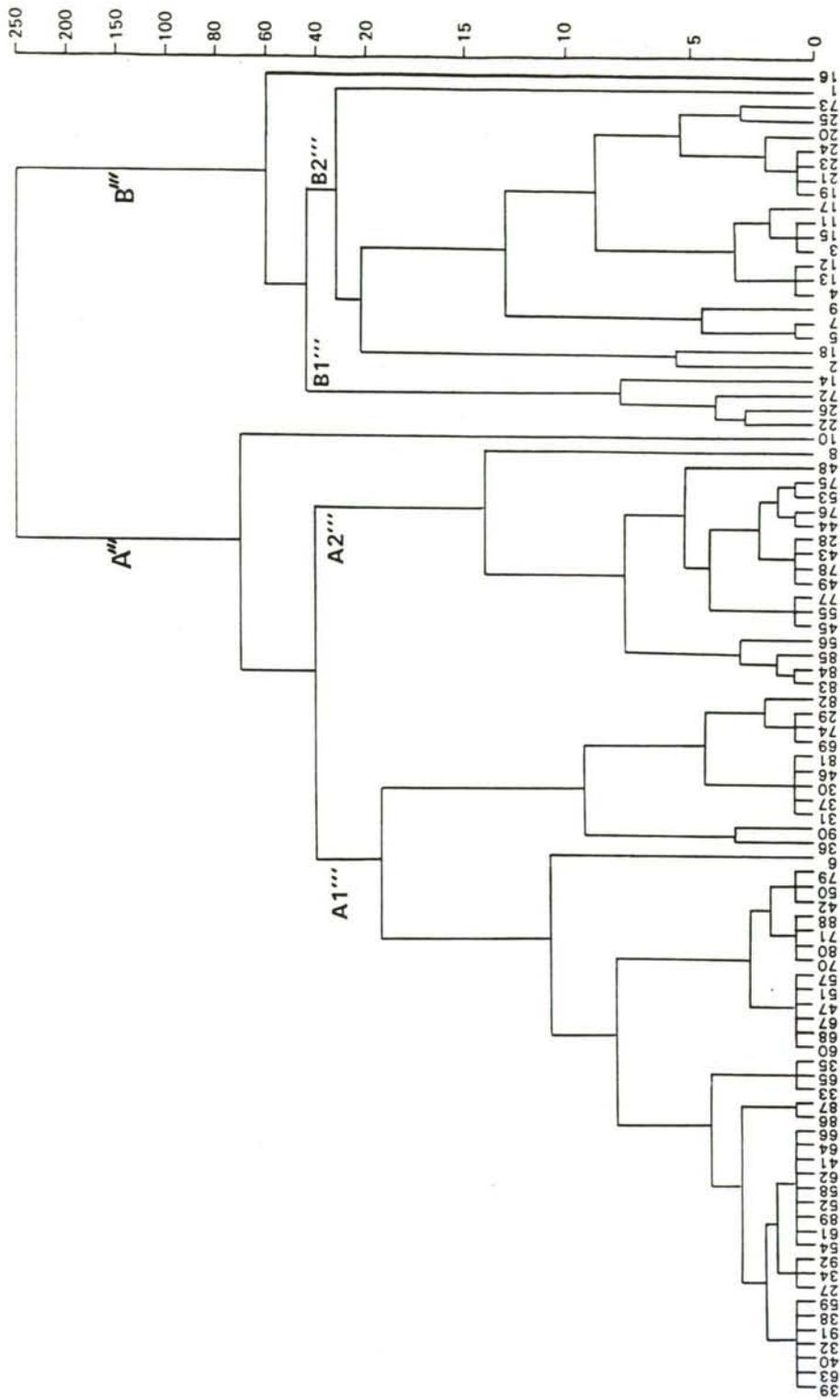


FIGURA 26.- Dendrograma para el cuarto muestreo

El cluster **B** se corresponde a la zona 1 (Autopista) y, a su vez, presenta una subdivisión en 3 subgrupos. El **B1** agrupa las muestras tomadas al borde de la autopista que presentan los niveles más elevados: Co: 20-30 $\mu\text{g.g}^{-1}$ y Fe 35-45 mg.g^{-1} . El **B2** reúne las muestras de suelos de cultivo tomadas a distintas distancias del arcén, junto con las dos muestras de jardín de características peculiares ya indicadas (ver capítulo V). El grupo presenta valores bajos de Co (10 $\mu\text{g.g}^{-1}$) y altos de Fe $\approx 40 \text{ mg.g}^{-1}$. El **B3** agrupa a los suelos sin cultivar pero tomados a distintas distancias de la vía de circulación junto con los puntos próximos al arcén, que presentan valores intermedios de las dos variables: Co $\approx 20 \mu\text{g.g}^{-1}$ y Fe $\approx 32 \text{ mg.g}^{-1}$.

Por tanto, a lo largo de todo el cluster se observa una gradación creciente de valores desde la parte superior a la inferior.

El dendrograma presentado en la Figura 24 corresponde al segundo muestreo, sigue en grandes rasgos las pautas del cluster anterior, apreciándose la desaparición de un subgrupo en el cluster **B'**, que vendría justificada por la mayor homogenización de los contenidos ocasionada por época invernal del muestreo, durante el cual se acentúan los fenómenos de lixiviación, escurrientías, etc. A pesar de ello se observan 2 subgrupos **B1'** y **B2'**, que diferencian las muestras próximas al arcén (**B2'**) de las tomadas a distintas distancias tanto de suelos de cultivo como sin cultivar (**B1'**).

Aquí podemos corroborar las apreciaciones realizadas en el análisis de componentes principales de este muestreo, donde se comentaba la menor diferenciación entre grupos.

La Figura 25 muestra el dendrograma del tercer muestreo. Nuevamente aparecen dos grandes cluster **A''** y **B''**, pero ahora se presentan 2 subgrupos en cada uno de ellos en función del nivel de Fe de las muestras. El cluster **A1''** presenta valores de Fe $\leq 20 \text{ mg.g}^{-1}$ y el **A2''** entre 20-30 mg.g^{-1} , pero no se diferencian los suelos de jardines de los de la Avda., al igual que en los casos anteriores. El subgrupo **B1''** tiene niveles de Fe entre 30-40 mg.g^{-1} y abarca principalmente las muestras tomadas a distintas distancias de la autopista, tanto de suelos de cultivo como sin cultivar. El **B2''** posee valores de Fe $\geq 40 \text{ mg.g}^{-1}$ y en él se encuentran las muestras próximas a la autopista y las muestras 72 y 73, correspondientes a suelos de jardines de características particulares tal como ya se ha señalado. Por lo tanto, a medida que descendemos en el dendrograma el nivel de Fe aumenta.

Por último, la Figura 26 recoge el dendrograma del cuarto muestreo, que es muy similar al anterior ya que aparecen los 2 grandes cluster con los 2 subgrupos cada uno de ellos. Se observa que la asociación de las muestras se realiza fundamentalmente según su contenido en Fe, presentándose los mínimos valores en la parte superior de la gráfica, y en la parte inferior se invierte el orden de los subgrupos *B1'''* y *B2'''*, con respecto al tercer muestreo, apareciendo primero el de mayor contenido en Fe y por último el de niveles entre 30-40 mg.g⁻¹, que comprende fundamentalmente las muestras situadas a distintas distancias de la autopista.

Una vez realizado el Análisis Cluster para cada muestreo podemos decir, que en rasgos generales, todos ellos siguen las mismas pautas de agrupamiento verificándose la división en dos grandes bloques de muestras: CIUDAD -Jardines y Avda. Alfonso Molina- y AUTOPISTA -muestras de arceles y a distintas distancias-. Dentro del primer bloque no se observa una diferenciación de sus dos subgrupos, pero en el segundo grupo se mantiene una clara diferenciación, fundamentalmente entre las muestras próximas a la vía de circulación y las tomadas a distintas distancias de la autopista, tanto de suelos de cultivo como sin cultivar; apreciándose pequeñas diferencias entre muestreos como consecuencia de las variaciones estacionales.

7.- BIBLIOGRAFIA

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; ALONSO, E.; LÓPEZ, P.; MUNIATEGUI, S.; DE LA FUENTE, P.; QUIJANO, M.A. (1994). *Anal. Chim. Acta*, **292**: 253-261

ANDRADE, J.M.; PRADA, D.; MUNIATEGUI, S.; GÓMEZ, B.; PAN, M. (1993). *J. Chemom.*, **7**: 427-438

BLANCO, M.; BOGNÉ, R.; CELA, R.; COELLO, J., MASPOCH, S.; ORTÍZ, M^aC.; RIBA, J.; RIUS, F.X., RUÍZ, A.; SARABIA, L.A.; TOMÁS, X. (1994). "Avances en Quimiometría Práctica." Servicio de Publicaciones e Intercambio Científico. Campus Universitario

CAUDILL, S.P.; SMITH, S.J.; PIRKLE, J.L.; ASHLEY, D.L. (1992). *Anal. Chem.*, **64**: 1390-1395

DEANE, J.M.; MACFIE, H.J.H. (1989). *J. Chemom.*, **3**: 477-491

DUDKA, S. (1992). *Sci. Total Environ.*, **121**: 39-52:

EASTMENT, H.T.; KRZANOWSKI, W.J. (1982). *Technometrics*, **24**(1): 73-77

GARNER, F.C.; STAPANIAN, M.A.; FITZGERALD, K.E. (1991). *J. Chemom.*, **5**: 241-248

GEMPERLINE, P.J.; MILLER, K.H.; WEST, T.L., WEIRISTEIN, J.E.; HAMILTON, J.C.; BRAY, J.T. (1992). *Anal. Chem.*, **64**(9): 523A-532A

GONZÁLEZ, E.; PRADA, D.; ANDRADE, J.M.; ALONSO, E.; MUNIATEGUI, S. (1992). *Afinidad*, **11**(439): 203-210

HAMILTON, E.I. (1994). *Sci. Total Environ.*, **150**: 7-39

HAVILCEK, L.L.; CRAIN, R.D. (1988). "Practical Statistics for the Physical Sciences" American Chemical Society, ACS. Washintong DC.

HOPKE, P.K. (1983). "An introduction to multivariate analysis of Environmental Data" en "Analytical Aspects of Environmental Chemistry" D.F.S. Natusch, John Wiley & Sons (Ed).

KRIEG, M.; EINAX, J. (1994). *Fresenius J. Anal. Chem.*, **348**: 490-495

KRZANOWSKI, W.J. (1987). *Biometrics*, **43**: 575-584

KRZANOWSKI, W.J. (1987). *Appl. Statist.*, **36**(1): 22-33

KRZANOWSKI, W.J. (1988). "Principles of Multivariate Analysis" Oxford University Press

MACÍAS, F.; VEIGA V.A.; CALVO DE ANTA, R. (1993). *Cuaderno Lab. Xeolóxico de Laxe*, **18**: 317-323

MEGLEN, R.R.; SISTKO, R.J. (1985). "Evaluating data analysis in large data bases using pattern-recognition techniques" en "Environmental Applications of Chemometrics". American Chemical Society, ACS. Washintong DC.

MÜNCH, D. (1993). *Sci. Total Environ.*, **138**: 47-55

OSTEN, D.W. (1988). *J. Chemom.*, **2**: 39-48

PIRON-FRENET, M.; BUREAU, F.; PINEAU, A. (1994). *Sci. Total Environ.*, **144**: 297-304

POUYAT, R.V.; MCDONNELL, M.J. (1991). *Water, Air, Soil Pollut.*, **57-58**: 797-807

SCHAUG, J.; RAMBAEK, J.P.; STEINNES, E.; HENRY, C. (1990). *Atmos. Environ., Part A*, **24A**(10): 2625-2631

SMITH, S.J.; CAUDILL, S.P.; PIRKLE, J.L.; ASHLEY, D.L. (1991). *Anal. Chem.*, **63**: 1419-1425

SMITH, K.A. (1990). "Manganese and cobalt" en "Heavy metals in Soils". B.J. Alloway (Ed). Blackie and Son Ltd. 1ªed.

SPSS/PC+ (1986). "Manual del Usuario", SPSS Inc., Estados Unidos.

STAPANIAN, M.A.; GARNER, F.C.; FITZGERALD, K.E.; FLATMAN, G.T., NOCERINO, J.M. (1993). *J. Chemom.*, **7**: 165-176

VANKEERBERGHEN, P.; VANDENBOSH, C.; SMEYERS-VERBEKE, J.; MASSART, D.L. (1991). *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **12**: 3-13

Capítulo VII
Conclusiones

1.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

1.1.- Se logra una extracción satisfactoria de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en vegetación calcinando la muestra a 450°C y redisolviendo las cenizas en HCl 2M. Lo mismo se alcanza para la extracción de Pb en muestras de suelo digeridas en placa calefactora a 70-90°C (3h) con HNO₃-HCl (1:1). Estos métodos se aplican al análisis de muestras reales.

1.2.- Se propone un método de digestión por sonicación para la extracción de Cd, Co, Cu, Mn, y Pb en vegetación y suelos. Se verifica que el método proporciona buenos resultados, por lo que se aplica posteriormente a muestras reales.

1.3.- El sistema de digestión HNO₃-microondas proporciona una correcta extracción de Cd, Cu, Mn, Pb y Zn en material vegetal de una manera rápida y simple en reactores cerrados, comprobando que no es necesario introducir una etapa posterior de ataque con H₂O₂. Los resultados obtenidos de su aplicación en un ejercicio de intercalibración, a muestras de la misma naturaleza, garantizan la idoneidad del método.

1.4.- Se consigue una extracción cuantitativa y reproducible de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en muestras de suelo empleando 3 mL de HNO₃ y energía de microondas con el siguiente programa de calentamiento: 300 W (4min), 400 W (2min), 650 W (5min), 250 W (2min) y 0 W (3min). Se comprueba que la potencia de la radiación de microondas y el tiempo de exposición a la misma afectan significativamente la precisión y exactitud de los resultados, mientras que el aumento de la cantidad de muestra y volumen de ácido reducen la extracción metálica.

2.- DETERMINACIÓN DE METALES

2.1.- Se optimizan las condiciones instrumentales para la determinación de Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn por espectroscopía de absorción atómica de llama. El estudio de interferencias revela que un alto contenido de Fe produce un importante efecto depresor en la medida del Cr, no observándose efectos sobre los restantes metales. Se consigue una correcta eliminación de dicha interferencia variando las condiciones de

la llama aire/acetileno, sin necesidad de adicionar un reactivo corrector, lo que simplifica el procedimiento y reduce el tiempo de operación.

2.2.- Se propone un método preciso y exacto para la determinación de cadmio por espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica, utilizando dihidrógeno fosfato amónico como modificador químico, una temperatura de mineralización de 700°C y 1500°C para la atomización. No se observan interferencias catiónicas o aniónicas significativas.

2.3.- Para la determinación de Co y Ni por espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica no resulta necesario el empleo de modificadores de matriz, estableciendo unos métodos rápidos y directos para la determinación de estos elementos en muestras de suelo. Para el Co se fija la temperatura de mineralización en 1400°C y la de atomización en 2500°C, mientras que para el Ni son de 1300°C y 2650°C, respectivamente. La determinación de Co y Ni en las condiciones establecidas están libres de interferencias químicas.

2.4.- Se evalúa la atomización de Cr en pared y utilizando plataforma de L'vov. La atomización en plataforma (sin modificador de matriz, 1200°C de temperatura de mineralización y 2600°C de atomización) proporciona una mayor sensibilidad, precisión y exactitud. Este elemento sufre una importante exaltación de su señal en presencia de altos contenidos de hierro, que es reducida satisfactoriamente con las condiciones optimizadas.

3.- APLICACIONES

3.1.- Los resultados obtenidos del análisis de Cd, Cu, Ni, Pb y Zn en muestras de *Brassica oleracea* L. var. *viridis* (berza o col común) en diferentes zonas de la ciudad de La Coruña se corresponden con contenidos normales de dichos metales en vegetación. Se aprecia una clara relación entre la concentración de Cu y Pb en las mismas con el tráfico rodado, no verificándose esta relación en el caso del Cd, Ni y Zn. De la comparación de los datos alcanzados para las muestras lavadas y sin lavar se comprueba una reducción de su contenido metálico en el siguiente orden: Pb > Cu > Cd > Ni > Zn, poniendo de manifiesto la contribución de la deposición atmosférica en los niveles de metales en las plantas.

3.2.- La determinación de Pb en muestras de suelo recogidas a lo largo de una avenida de gran intensidad de tráfico rodado, Avda. de Alfonso Molina ~74.000 vpd, y en las proximidades de una autovía en construcción, revela la notable influencia de esta fuente de contaminación en los niveles de Pb en suelos.

3.3.- Los contenidos de Cd, Co, Cu, Mn y Pb en muestras de *Lactuca sativa* L. (lechugas) y sus suelos de cultivo están dentro de los niveles establecidos como normales para ambas matrices. En todos los casos son inferiores para las muestras de vegetación que para los suelos, con la excepción del Cd en donde se invierte este orden, debido a la gran tendencia de este tipo de material vegetal a acumular dicho metal. Los elementos que más claramente se relacionan con el tráfico rodado son el Cu y Pb.

3.4.- El análisis de muestras de suelo revela que Cd, Cu, Cr, Pb y Zn presentan una distribución análoga y sus contenidos son, en general, directamente proporcionales a la intensidad de tráfico rodado. Por otra parte, Co, Fe y Ni muestran un comportamiento similar estando todos ellos muy ligados al origen litológico del suelo. No se observa una influencia significativa del tráfico en sus niveles. El Mn presenta contenidos variables poco relacionados con la fuente de contaminación considerada.

Se comprueba que la contaminación metálica originada por el tráfico rodado disminuye con la distancia a las vías de circulación, siendo este descenso más significativo en los primeros 15 m. No se observa una disminución de dichos contenidos con la profundidad en muestras de jardines dadas sus características.

Destacar la existencia de un riesgo potencial para los niños debido a los altos niveles de plomo en suelos de jardines destinados al uso infantil.

4.- CARACTERIZACIÓN MULTIVARIANTE

4.1.- El análisis de componentes principales agrupa las variables en dos direcciones primordiales. Una, definida por el origen litológico del suelo y otra, asociada a elementos de marcada influencia antropogénica.

4.2.- Los subespacios de scores PC1-PC2 y PC1-PC2-PC3 proporcionan una buena

UNIVERSIDADE DA CORUÑA
Servicio de Bibliotecas



1700744271